Série A, N° 3573
N° d'ordre : 4445

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Hai VU

1re Thèse. — Perturbation des bandes de rotation-vibration de quelques molécules diatomiques polaires comprimées et « paires orbitantes » à rotation « bloquée ».

2e Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 3 juin 1960 devant la Commission d'examen

MM. R. LUCAS,	*Président.*	
FREYMANN	}	*Examinateurs.*
Mlle JOSIEN	}	
M. VODAR	*Invité*	

1960

SÉRIE A, N° 3573
N° D'ORDRE : 4445

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Hai VU

1re THÈSE. — Perturbation des bandes de rotation-vibration de quelques molécules diatomiques polaires comprimées et « paires orbitantes » à rotation « bloquée ».

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 3 juin 1960 devant la Commission d'examen

MM. R. LUCAS,		*Président.*
FREYMANN	}	*Examinateurs.*
Mlle JOSIEN	}	
M. VODAR		*Invité*

220/62

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... J. PERES

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	RIZET	Génétique
DE BROGLIE	T Théories physiques	ROUTHIER	T Géologie appliquée
PRENANT	T Anatomie et histol. comparées	Mme TONNELAT	T Relativité
PERES	T Mécanique des fluides et applications	DIXMIER	T Mathématiques (MPC)
BARRABE	T Géologie struct. et Géologie appliquée	SOUCHAY	T Chimie générale
BOURCART	T Géogr. physique et Géol. dynamique	AIGRAIN	T Electrotechn. générale
PLANTEFOL	T Botanique	BRUSSET	Chimie minérale
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies
PREVOST	T Chimie organique	Mme CHAIX	Chimie biologique
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie	Mme HUREL-PY	Biol. vég. (P.C.B.)
CHAUDRON	T Chimie appliquée	PIAUX	Chimie (M.P.C.)
WYART	T Minéralogie	BRUN	T Mécanique exper. des Fluides
TEISSIER	T Zoologie	LEDERER	T Chimie biologique
MANGENOT	T Biologie végétale	Mme DUBREIL	T Mathématiques
P. AUGER	T Physique quantique et relativité	Mme LELONG	T Mathem. (E.N.S.)
MONNIER	T Physiologie générale	BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.)
PIVETEAU	T Paléontologie	COTTE	T Physique (Orsay)
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	DUBOIS J.E.	T Chimie organique
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	LAMOTTE	Zoologie (E.N.S.)
LAFFITTE	T Chimie Générale	MICHEL André	T Chimie (S.P.C.N.)
FAVARD	T Géométrie supérieure	OLMER	T Energétique Gle
COULOMB	T Physique du Globe	ROUAULT	T Physique générale
Mlle COUSIN	T Biologie animale (S.P.C.N.)	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
CHRETIEN	T Chimie minérale	BARCHEWITZ	T Chimie Physique
P. DRACH	T Zoologie	BROSSEL	T Physique atomique
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	BUSER	Physiologie comparée
EPHRUSSI	T Génétique	CAMUS	Physiol. Vég. (3e Cycle)
WURMSER	T Biologie physicochimique	CASTAING	Physique générale
RIVIERE	T Géologie (SPCN) Orsay	CURIEN	Minéralogie et cristallographie
GAUTHERET	T Biol. Végétale (PCB)	MOYSE	T Physiol. Vég. (Orsay)
LUCAS	T Recherches Physiques	PANNETIER	Chimie (S.P.C.N.)
A. THOMAS	T Biol. cellulaire	POSSOMPES	T Zoologie
ARNULF	T Optique appliquée	PULLMANN	Chimie théorique
M. MORAND	T Enseignement de Physique	TEILLAC	Physique nucléaire et radioactivité
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	TONNELAT	Biol. physico-chimique
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	VILLE	T Econométrie
DANJON	T Astronomie	WILLEMART	Chimie (P.C.B.)
PETIT	T Biologie maritime	DODE	T Chimie (SPCN) Orsay
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	FREYMANN	T Physique générale
GALLIEN	T Embryologie	GUINOCHET	T Biol. Vég. (Orsay)
EICHHORN	T Biologie végétale (S.P.C.N.)	ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
DE CUGNAC	T Biologie végétale (S.P.C.N.)	Mlle JOSIEN	T Chimie (P.C.B.)
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
THELLIER	T Physique du Globe		
L'HERITIER	T Génétique	ARNOULT	T Electronique
GRIVET	T Radioélectricité	CHAPELLE	T Physique (M.P.C.) (Orsay)
PONCIN	T Mécanique générale	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	DENY	T Mathématiques (MGP)
QUELET	T Chimie organique	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	LUCAS G.	T Géologique
CHAMPETIER	T Chimie macromolécul.	ALLARD	Chimie Physique
CUVILLIER	T Micropaléontologie	BERTHELOT	Physique Nucléaire et Radioactivité
JUNG	T Pétrographie	BRICARD	Météorologie et Physique de l'Atmosphère
TRILLAT	T Microscopie et diffract. électronique	Mme ALBE-FESSARD	Psychophysiol.
WIEMANN	T Chimie organique et structurale	FRIEDEL	Physique des Solides
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste	M. JULIA	Etude des molécules organiques complexes
VASSY	T Physique de l'atmosphère		
DESTOUCHES	T Théories physiques	LENDER	Biol. Animale (S.P.C.N.) (Orsay)
PRUVOST	T Géologie	MAGAT	Physico-chimie des Rayonnements
AMIEL	T Chimie générale	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
HOCART	T Minéralogie	MONOD	T Chimie du métabolisme
J.P. MATHIEU	T Physique (Orsay)	BENOIT	T Physiologie animale
COUTEAUX	T Biol. animale (PCB)	DE POSSEL	T Analyse numérique
MAY	T Zoologie (Orsay)	CHARLOT	T Chimie analytique
CHOQUET	T Théor. des fonctions et Topologie	HAISSINSKY	T Radiochimie
FELDMANN	T Biol. végétale marine	LEMEE	T Physiologie B.M.P.V.
GUINIER	T Physique des Solides	GUERIN	T Chimie M.P.C.
JOST	T Physiologie comparée	CHATELET M	Chimie (S.P.C.N.)
FORTET	T Calcul des prob. et physique mathématique	JEAN	Physique Nucléaire et Radioactivité
SCHWARTZ	T Calc. diff. et Intégr.	MATTLER	Physique (S.P.C.N.)
CHOUARD	T Physiologie végétale	MICHEL (Louis)	Physique théorique des hautes énergies
MALAVARD	T Aviation	RUMPF	Chimie (P.C.B.)
BRELOT	T Calcul différentiel	BERGERARD	Zoologie (Orsay)
NORMANT	T Synthèse organique	BERTEIN	Electronique
BENARD	T Chimie minérale	BOUISSIERES	Chimie des Radioéléments
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)	Mme COUTURE	Physique (P.C.B.)
DUGUE	T Statistiques mathém.	ELLENBERGER	Géologie Structurale et Géologie appliquée
GELOSO	T Chimie (S.P.C.N.)		
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	FRANC	Biologie animale
ULRICH	T Physiologie végétale	SCHNELL	Botanique tropicale
MARECHAL	T Optique théorique et appliquée	STOLKOWSKI	Physiologie générale
KIRRMANN	T Théories chimiques	ACHER	Chimie Biologique (Orsay)
CHADEFAUD	T Botanique	BAUDOIN	Biologie animale (P.C.B.)
Mlle LE BRETON	T Physiol. générale	BEAUMONT	Biologie animale (S.P.C.N.)
SALEM	T Mathématiques générales	BLAMONT	Géophysique Ionosphère
LELONG	T Mathématiques générales	BOURREAU	Biologie Végétale S.P.C.N. (Orsay)
DEVILLERS	T Anatomie et Histol. comparées	CURIE D.	Physique (M.G.P.)
EHRESMANN	T Topologie algébrique	DURAND-DELGA	Géologie
FRANÇON	T Physique (S.P.C.N.)	FREON	Chimie (P.C.B.)
GLANGEAUD	T Géogr. physique et Géologie dynamique	HELLER	Physiologie végétale
GODEMENT	T Mathématiques (MGP)	TORTRAT	Calcul des Probabilités
PISOT	T Techniques mathem. de la Physique	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.)
ROCH E.	T Géologie	MAGNAN	Physique (M.P.C.)
SCHATZMANN	T Astrophysique	DAUDEL	Mécanique Ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique Nucléaire
TERMIER	T Paléontologie stratigraphique		
ZAMANSKY	T Mathématiques générales		
LENNUIER	T Physique (M.G.P.)	Mlle FOURCROY	Biologie Végétale (S.P.C.N.)

Secrétaire général ..... C. MONIER

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

父母親大人存念

兒武海謹贈

寶利小姐惠存

武海敬贈

A Monsieur le Professeur R. FREYMANN

Hommage respectueux.

A Monsieur B. VODAR, Directeur de Recherches au C. N. R. S.

Profonde gratitude.

Je prie Monsieur Vodar, Directeur du Laboratoire des Hautes Pressions de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour sa bienveillance éclairée qui a su orienter mon travail de recherches et me guider avec perspicacité dans mes tentatives de débutant.

Je remercie très vivement Monsieur Freymann, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris qui a bien voulu m'accorder son parrainage et auprès duquel j'ai toujours trouvé de précieux conseils pour mon travail et une sympathie agissante qui m'a été d'un grand réconfort.

Je prie Mademoiselle Josien, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris de bien vouloir accepter l'expression de ma gratitude pour l'accueil bienveillant qu'elle m'a toujours réservé. L'intérêt qu'elle porte à mon travail constitue pour moi une aide des plus stimulantes.

Je présente mes très cordiaux remerciements à mes amis et collègues Messieurs Schuller, Galatry, Turrell, Coulon, Oksengorn et Atwood, soit pour leur aide effective, soit pour les discussions fréquentes et fructueuses que nous avons eu ensemble sur ce sujet et qui m'ont été d'une grande utilité.

Je remercie aussi tous les membres du Laboratoire des Hautes Pressions pour l'aide efficace que j'ai toujours trouvée auprès d'eux dans l'exécution de ce travail.

Cette étude n'a été possible que grâce à l'apport financier du Centre National de la Recherche Scientifique.

PERTURBATION DES BANDES DE ROTATION-VIBRATION DE QUELQUES MOLÉCULES DIATOMIQUES POLAIRES COMPRIMÉES ET « PAIRES ORBITANTES » A ROTATION « BLOQUÉE »

INTRODUCTION

A. — Présentation du sujet

Perturbation spectrale des molécules diatomiques

L'étude des interactions intermoléculaires a particulièrement attiré ces derniers temps l'attention des chercheurs. En effet, on connaît maintenant assez bien la structure et le comportement à l'état isolé des molécules simples (diatomiques ou triatomiques) et on s'est demandé ce qui se passerait lorsqu'une telle molécule se trouvait à une distance proche d'une autre de même espèce ou d'espèce différente. Du point de vue théorique, on ne connaît assez bien que les forces à longues distances et les forces à moyennes distances, désignées généralement sous le nom de forces de Van der Waals grâce aux travaux de nombreux auteurs [1 à 9]. Margenau [10] puis Hirschfelder, Curtiss et Bird [11] ont pratiquement résumé toutes nos connaissances théoriques sur ces forces dans des formules maintenant devenues classiques. Expérimentalement, il est impossible de vérifier directement ces formules et l'étude des interactions moléculaires a justement pour but de montrer dans quelle mesure ces formules théoriques permettent de se rendre compte de la réalité.

L'intérêt de cette étude a d'abord été mis à l'ordre du jour par les thermodynamiciens, en relation avec les équations d'état et les propriétés de transport des gaz. Cependant, on s'aperçoit maintenant que la spectroscopie des mélanges présente aussi quelque intérêt dans ce domaine où elle complète parfaitement la thermodynamique en ce sens qu'elle peut apporter certains renseignements que celle-ci, de par sa nature même, ne peut fournir directement. Ainsi, dans l'étude du mélange de deux molécules A et B, la thermodynamique ne peut fournir que des renseignements d'ordre global, c'est-à-dire, dans ce cas, sur l'ensemble des trois couples existants A-A, B-B et A-B. La spectroscopie, elle, peut séparer ces couples et renseigner sur l'un ou sur l'autre indifféremment et cela, quelle que soit la concentration du mélange.

Le calcul des forces intermoléculaires est, comme on sait, fort compliqué. Si l'on veut pouvoir chiffrer et comprendre les phénomènes, on est obligé de se limiter aux cas des molécules de structure très simple, aussi bien pour la molécule perturbée que pour la molécule perturbatrice. C'est pour cette raison que les molécules les plus intéressantes sont des molécules diatomiques.

Pour ces molécules, quand on les comprime soit par elle-même, soit par une molécule de nature différente, des perturbations plus ou moins importantes peuvent être observées dans leur spectre de vibration-

rotation. On peut grossièrement classer ces perturbations dans les types suivants.

1°) *Elargissement et déplacement des raies de rotation.* — Si la molécule étudiée est déjà active dans l'infrarouge une élévation relativement faible de la pression de la molécule perturbatrice produit un élargissement des raies dans les bandes de rotation-vibration de la molécule active. Cet élargissement est en général accompagné d'une déformation de la raie (dissymétrie du profil) et parfois d'un déplacement du maximum. Ces effets dus aux chocs moléculaires ont été l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques [12 à 21].

2°) *Absorption induite.* — Si la molécule étudiée n'a pas de spectre d'absorption infrarouge dans les conditions normales, comme c'est le cas des molécules homopolaires H_2, N_2, O_2, une perturbation par la pression peut les rendre actives dans l'infrarouge et faire apparaître leur spectre d'absorption de rotation-vibration. En effet, au moment d'un choc, une distorsion des nuages électroniques, due aux forces de recouvrement, peut entraîner l'apparition d'un moment dipolaire induit, et par suite, une absorption induite [22 à 61].

3°) *Apparition des fréquences de combinaison.* — La molécule perturbée et la molécule perturbatrice peuvent, lors d'un choc, se partager ensemble un même photon et l'effet se traduit sur le spectre par l'apparition d'une bande d'absorption « induite simultanée » (qui n'existe pas dans chacun des gaz purs) et dont la fréquence est exactement égale à la somme des fréquences respectives des deux molécules du couple en collision. Cette combinaison peut exister même entre deux fréquences normalement inactives dans l'infrarouge (par exemple $\nu_{N_2} + \nu_{H_2}$ [27]) [37, 38, 41 à 43, 51 à 56, 62 à 64].

Ces deux derniers types de perturbation sont aussi assez bien connus actuellement au double point de vue expérimental et théorique.

4°) Dans l'étude des mélanges gazeux à fortes densités, on observe des perturbations (Coulon [27], Vu [30 à 35] et Vodar [23 à 25]) qui, à notre avis, ne se rangent ni dans l'un, ni dans l'autre des trois cas précédents et qui pourraient constituer un nouveau type distinct de perturbation par la pression. Il s'agit en effet de l'apparition sur le spectre de rotation-vibration de la molécule perturbée (active) d'un maximum central qui ne peut être interprété comme une bande induite par les forces de recouvrement, ni comme une bande de combinaison. Tout se passe comme si la branche Q qui est normalement interdite, devenait permise.

En fait, cet effet a été observé depuis longtemps dans les mélanges liquides, mais son origine reste très mal connue et surtout très controversée. (Un examen critique détaillé des travaux sur ces solutions antérieurs à 1949 a été donné par Freymann [65]).

C'est ce quatrième type de perturbation qui constitue le sujet de cette présente étude. Nous allons maintenant le décrire plus en détail et poser le problème d'une façon plus précise.

B. — Description et position du problème

On connaît depuis bien longtemps la bande fondamentale de rotation-vibration d'une molécule diatomique polaire à l'état gazeux. Elle se compose d'un certain nombre de raies régulièrement espacées autour de la fréquence ν_0 de vibration de la molécule. Cependant, au milieu de la bande, manque la raie qui devrait avoir exactement la fréquence ν_0, c'est-à-dire la branche Q qui est interdite. Elle sépare le reste de la bande en deux branches distinctes P et R. Une seule molécule diatomique fait exception à cette règle. C'est la molécule NO dont la distribution électronique est telle que le moment angulaire total possède une composante le long de l'axe internucléaire [66, p. 121; 67]. Pour toutes les autres molécules diatomiques, l'interdiction de la branche Q s'explique par l'absence de cette composante. L'existence des branches P et R d'autre part est due au mouvement de rotation de la molécule.

1. — Phénomènes observés dans les liquides

Or, depuis longtemps, on a remarqué que lorsque ces molécules se trouvent à l'état liquide, on n'observe plus de branches P et R, mais une seule bande dont la fréquence du maximum est inférieure à la fréquence ν_0 du gaz. Qualitativement, on peut se rendre compte de ce fait ,en supposant qu'à l'état liquide, le mouvement de rotation est bloqué et que seul le mouvement de vibration est encore possible. D'où apparition de la bande de vibration pure (que nous continuons à appeler improprement la branche Q) et disparition des branches P et R. D'autre part, à cause des interactions avec les molécules voisines, la fréquence de vibration serait très perturbée par rapport à l'état gazeux, ce qui expliquerait son déplacement. (Voir Hettner [68], Salant, West, Edwards [69, 70], Vodar, Freyman et Yeou Ta [71] et Vodar [72]). Pendant longtemps on croyait ainsi que l'état liquide est caractérisé par le fait que les molécules sont figées et ne tournent plus.

2. — Phénomènes observés dans les solutions liquides

Cependant, on commença à avoir des doutes sur la généralité de cette explication quand on découvrit, par l'effet Raman, que certaines molécules (H_2 par exemple [73]) continuent à tourner librement (on apprit plus tard par les travaux de Welsh et Coll, que même à l'état solide, elles tournent encore [38]). Les choses se compliquent encore davantage quand

on étudie les spectres de ces molécules dissoutes dans des solvants liquides inertes [74 à 86]. En effet, selon la nature du solvant, on observe parfois un spectre à deux ou même parfois à trois maxima : tout se passe comme s'il y avait coexistence des branches P, Q et R [86]. Si l'on continue à admettre que l'apparition du maximum central (branche Q) est due au blocage de la rotation, il serait difficile alors d'interpréter l'origine des sous-maxima. Pendant longtemps, l'existence de ces épaulements est donc restée mystérieuse. West et Edwards [70] ont admis qu'ils sont dus à une combinaison entre la fréquence de vibration de la molécule active et une fréquence hypothétique (vibration de torsion ou couplage soluté-solvant) (Tout récemment, Chulanovsky [87] admet encore une telle explication). Sachant sans doute que l'état liquide est extrêmement complexe, la plupart des auteurs ne cherchent pas à approfondir cette question. Le problème de l'origine de la branche Q étant ainsi éludé, ils s'attachent surtout à étudier le déplacement de la fréquence de son maximum [74 à 110].

Cependant, de nombreux auteurs, et en particulier M.L. Josien et ses collaborateurs, se sont aperçus déjà que l'hypothèse exposée plus haut sur l'origine de la branche Q, et surtout des sous-maxima, est trop simpliste pour être réaliste. En observant les spectres obtenus par Coulon dans les mélanges gazeux [27], M.L. Josien et ses collaborateurs, après une série d'expériences, sont arrivés à la conviction que les sous-maxima observés à côté de la branche Q sont bien les restes des branches P et R. Les spectres de certains mélanges liquides sont ainsi identiques aux spectres obtenus par Coulon, Vu et Vodar sur les mélanges gazeux, et ces auteurs se trouvent devant le même problème qui se pose à nous qui étudions les mélanges gazeux.

C'est donc celui-ci que nous allons maintenant exposer.

3. — Phénomènes observés dans les mélanges gazeux

a) *Observation de West*

C'est Naherniac [111] qui, probablement, a été le premier à étudier dans l'infrarouge les déplacements de fréquence lors d'un passage continu de l'état liquide à l'état gazeux [1]. Cette étude a été portée sur la bande OH des molécules organiques assez compliquées (alcools, etc.).

En ce qui concerne les molécules diatomiques qui nous intéressent, il semble que c'est West [78] qui a été le premier à étudier, à hautes densités, les perturbations spectrales dans l'infrarouge d'une molécule diatomique polaire (ClH) comprimée par elle-même. En étudiant dans la région du premier harmonique de vibration de la molécule ClH, il a enregistré des spectres d'absorption à différentes pressions de ClH (de 1 atm jusqu'à la pression critique de 82 atm) et à différentes températures, de manière à passer par le point critique de ClH. Il a observé que dans la phase gazeuse, il n'y a pas de changement notable dans le profil de bande, à part le fait que les raies de rotation s'élargissent et tendent vers une enveloppe commune. C'est seulement à partir du voisinage du P.C. que le profil du spectre commence à se modifier en passant progressivement du type gazeux à deux maxima (branches P et R) au type liquide à un seul maximum (déplacé vers les grandes longueurs d'onde).

(1) En fait, plusieurs auteurs se sont déjà intéressés bien avant à l'effet de la température sur les spectres des liquides purs ou des solutions liquides : Dreisch [112], Collins [113], R. Freymann [114], Ganz [115], Bloch et Errara [116]. R. Freymann a étudié le déplacement de la bande OH de quelques alcools jusqu'à la température d'ébullition (95 °C). Mais aucun de ces auteurs n'ont atteint et dépassé le point critique. Notons que, dès 1936, Naherniac a déjà conçu une véritable cuve d'absorption de haute pression pouvant tenir jusqu'à 1 000 kg/cm² de pression à + 500 °C.

b) *Observations de Coulon*

West ne semble pas avoir trouvé de branche Q dans la phase gazeuse. C'est donc Coulon, Oksengorn, Robin et Vodar [117] qui semblent l'avoir observée pour la première fois, tout au moins dans le cas d'une molécule active diatomique. Coulon a mentionné dans son étude d'une molécule polaire comprimée par des molécules neutres non polaires à la température ordinaire, les deux effets suivants [27].

1°) *Variation du profil de bande.* — Lorsque l'on comprime une molécule polaire (ClH, BrH ou FH) par de l'azote (N_2), outre le fait que les branches P et R tendent vers leur enveloppe, on voit aussi apparaître, entre ces deux branches, un maximum central dont la fréquence correspond à peu près à celle de la raie P(1). Cependant, cette branche Q n'est vraiment apparente qu'avec N_2. Avec A et O_2, elle est à peine perceptible, même à 400 Am, tandis qu'avec He et H_2, elle est inexistante. De plus, dans le cas de N_2, la branche Q est d'autant plus intense que le moment dipolaire de la molécule active est plus grand : ordre croissant CO, BrH, ClH, FH.

2°) *Variation de la surface de bande.* — L'intensité de la bande augmente linéairement (dans la gamme des densités explorées) avec la densité du gaz perturbateur; cette augmentation atteint 50 % de la surface initiale à 400 Am de N_2.

c) *Théories existantes*

Le problème commence donc à se poser d'une façon plus précise; il s'agit d'expliquer l'apparition d'un spectre à trois maxima à la place du spectre habituel à deux maxima et l'augmentation de la surface de bande. Il n'existe jusqu'ici que deux essais d'interprétation théoriques de cet effet, présentés d'une part par L. Galatry et, de l'autre, par G. C. Turrell. Tous les deux sont basés sur des chocs simples (couples formés par deux molécules en collision).

1°) Galatry [95, 96] explique la variation de la surface de bande par un effet d'induction dipolaire et l'évolution du profil par un mécanisme d'interactions dipôle-quadrupôle, dipôle-dipôle induit, etc., qui perturbe la rotation moléculaire. Qualitativement, il parvient à prévoir l'apparition d'une véritable branche Q dans le cas du perturbateur N_2 et un comblement central dans le cas de l'argon provenant d'un dédoublement des raies de rotation. Mais, quantitativement, la variation théorique de la surface de bande est 8 à 10 fois trop faible.

2°) G. C. Turrell [118, 119] traite seulement le cas de ClH + A où il invoque un phénomène du type 2° de la classification ci-dessus (§ A), c'est-à-dire la branche Q est induite au moment d'un choc par une distorsion de nuages électroniques due aux forces de recouvrement. Il s'agit donc ici d'une branche Q et non pas, comme selon Galatry, d'un dédoublement des raies de rotation donnant un comblement central. Les résultats de Coulon sont trop flous pour départager les prévisions théoriques sur ce point, car à la température ambiante, la branche Q n'apparaît qu'à partir d'une pression relativement forte où les raies de rotation sont déjà trop élargies. Il n'est pas d'ailleurs impossible que ces deux phénomènes coexistent et se complètent. Mais, quoi qu'il en soit, le calcul montre encore que l'effet de recouvrement, s'il peut expliquer qualitativement l'évolution du profil de bande, ne peut quantitativement rendre compte que d'une fraction (1/10) de la variation de la surface totale de la bande.

Nous rediscuterons plus loin sur la validité de ces deux théories en fonction de nos nouveaux résultats. Mais il apparaît déjà, d'après les chiffres cités, qu'elles ne sont pas entièrement suffisantes.

d) *But de l'étude*

Tel est donc le phénomène qui nous intéresse et l'état de nos connaissances à l'heure actuelle. Le problème paraît très complexe, il déborde nettement le cadre des mélanges gazeux et s'étend jusque dans les solutions liquides. Bien que beaucoup de travaux expérimentaux et théoriques aient considérablement défriché le terrain, on n'est pas encore parvenu à une conclusion définitive. Nous venons de voir que cet état de chose provient principalement des deux faits suivants.

1°) Si, dans l'ensemble, on est très enclin à penser que l'apparition de la branche Q provient d'un blocage de la rotation libre, par contre, aucun théoricien n'est arrivé, jusqu'ici, à notre connaissance, à démontrer qu'il puisse y avoir blocage permanent de la rotation. En effet, le calcul classique de l'énergie d'interaction se base en général sur une distribution uniforme des molécules perturbatrices et, dans ce cas, on trouve des valeurs trop faibles lorsque l'on a pris la moyenne dans l'espace. Galatry a bien montré [96] que, dans le cas du couple BrH + CS_2 et pour une configuration très particulière du couple (séparation intermoléculaire $R = R_0 =$ rayon de Lennard-Jones, molécule perturbatrice CS_2 dans la position alignée sur l'axe intermoléculaire $\theta_2 = 0$), l'amplitude de variation du potentiel d'orientation est égale à l'énergie du quatrième niveau de rotation de la molécule BrH; mais, n'ayant envisagé que des chocs simples et, comme dans ce cas, R et θ_2 ne sont pas constants, il n'a pas pu envisager un blocage de longue durée de la rotation libre de la molécule active, mais simplement une perturbation plus ou moins prononcée de la rotation.

2°) Les résultats expérimentaux sont encore flous et, même parfois, ils semblent contradictoires. En effet, si certains d'entre eux semblent suggérer de chercher l'origine de la branche Q dans le blocage de la rotation libre, d'autres, par contre, mettent l'accent sur la persistance des structures de rotation, c'est-à-dire sur la liberté de rotation de la molécule active. D'ailleurs, sur les spectres de Coulon, à cause de leur élargissement, on n'a aucune idée de ce que sont devenues les raies de rotation quand la branche Q apparaît. A fortes densités, les branches P et R sont toujours présentes. On n'observe aucun changement notable dans leur intensité, même dans le cas du perturbateur N_2 où la branche Q est intense.

Le but de cette étude a donc été d'essayer d'apporter expérimentalement et théoriquement quelques éclaircissements au phénomène. Pour tenter de l'atteindre, il nous a fallu d'abord pousser plus loin l'étude expérimentale d'une façon plus détaillée, plus approfondie, en essayant de dégager les différents paramètres du phénomène. Nous avons ainsi étudié l'influence sur le profil, l'intensité et la fréquence de bande des différents facteurs suivants :

- densité perturbatrice,
- température,
- changement d'état physique du perturbateur (gazeux, liquide, solide),
- nature de la molécule perturbatrice (constantes moléculaires),
- nature de la molécule active (constantes moléculaires).

Dans cette étude, la variable température s'est avérée d'une très grande importance. C'est cette étude de l'effet de température qui nous a permis :

— d'une part, de mettre en évidence le phénomène d'orbitation, c'est-à-dire la formation de couples liés uniquement par des forces de Van der Waals;

— d'autre part, de trouver les meilleures conditions expérimentales pour observer à la fois la branche Q et les raies de rotation et pour étudier leur évolution comparative l'une en fonction de l'autre; elle nous a permis ainsi de mettre en évidence le mécanisme de la perturbation qui consiste en un blocage de la rotation par alignement des molécules. C'est sur ce double mécanisme que s'est basée toute notre interprétation théorique dont l'accord obtenu entre les prévisions théoriques et les observations expérimentales, assez satisfaisant dans l'en-

semble, nous a paru encourageant. Cette théorie, bien qu'elle s'en distingue, n'exclut nullement les deux théories mentionnées plus haut. Nous verrons qu'au contraire elles se complètent mutuellement et que leur combinaison permet d'expliquer d'une façon satisfaisante ce phénomène très complexe.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

I. — APPAREILLAGE ET TECHNIQUES

A. — Appareillage

1. — *Installation générale*

Nous avons bénéficié ici des techniques générales mises au point par tous les chercheurs qui nous ont précédés dans ce laboratoire : B. Vodar [72], S. Robin [26], J. R. Saurel [120], J. Noury [121], J. Robin [28], R. Coulon [27], B. Oksengorn [29]. Une partie de l'appareillage utilisé dans cette étude provient d'ailleurs directement des équipements rassemblés par ces chercheurs. Aussi, nous contentons-nous d'une description sommaire et nous référons à ces travaux pour les détails.

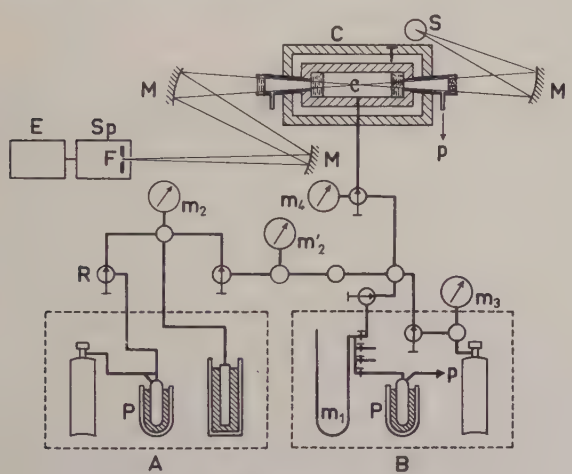

Fig. 1. — Installation générale :
A, partie compresseur; B, partie basse pression;
C, partie optique.

S: source. M : miroir. c : cuve.
T: thermostat. F : fente. m : manomètres.
p: pompes. P : piège. R : robinets.
Sp: spectromètre. E : enregistreur.

La figure 1 donne le schéma de notre installation. On y distingue le groupe compresseur A qui fournit une haute pression de gaz perturbateur, le groupe basse pression B, qui alimente le circuit en gaz actif à une pression très faible ($\cong$ 1 atm) à partir des bouteilles commerciales, le groupe « optique » C qui réunit la source, la cuve de pression avec son thermostat et le spectromètre avec son enregistreur.

Nous employons comme source une « lampe à arc concentré » au zirconium de 300 watts, munie d'une fenêtre de fluorine refroidie par une circulation d'eau.

Le spectromètre est un appareil Perkin Elmer, type 112 C, muni d'un prisme en LiF ou en CaF_2 et dont le trajet optique a été légèrement modifié pour permettre l'usage de nos cuves et de nos sources. L'appareil utilise comme détecteur, soit une cellule au PbS pour la région de 1 μ à 2,5 μ, soit un thermocouple pour les plus grandes longueurs d'onde.

Pour la mesure des faibles pressions jusqu'à 2 atm, nous employons des manomètres à mercure m_1, en verre, ou en acier inoxydable 18-8 dans le cas de FH. Pour des pressions plus élevées, nous employons des manomètres à membrane du type Bourdon, de fabrication Bourdon (manomètre de « vérification » m_2) ou de fabrication Haenni (manomètre de mesure m'_2). Pour les gaz corrosifs, nous disposons de manomètres Bourdon entièrement en acier inoxydable 18-8 (type Pétrole m_3, m_4).

Les tubes, les raccords et les robinets sont aussi en acier inoxydable 18-8 et X-13.

Les gaz employés sont des gaz commerciaux livrés par les Sociétés « Matheson Co », « Air Liquide » et « Oxhydrique Française ». Leur degré de pureté nous paraît dans l'ensemble assez satisfaisant et, très souvent, ils sont employés tels quels ou parfois purifiés par simple passage à travers un piège refroidi à l'air liquide.

2. — *Compresseurs*

Pour obtenir de hautes pressions, jusqu'à environ 1 500 kg/cm^2, nous employons deux types de compresseurs basés sur deux principes différents.

a) *Compresseur T'Hart et pompe Sprague.* — Ce compresseur comprend un multiplicateur qui comprime de l'huile jusqu'à 1 500 kg/cm^2. Cette pression d'huile est transmise au gaz à comprimer par l'intermédiaire d'un siphon de mercure dont le rôle est simplement d'empêcher le contact direct entre l'huile et le gaz pour éviter la pollution de ce dernier. Le niveau de mercure est repéré par un pont qui mesure la résistance d'un fil de platine plongeant dans la colonne de mercure. Ce compresseur a été construit sur un principe décrit par Goudeket [122]. Initialement, le compresseur d'huile est une pompe à main dont le maniement est lent et fatigant. Nous l'avons remplacé par une pompe « Sprague » qui est un multiplicateur actionné par l'air comprimé et qui permet de monter jusqu'à 2 000 kg/cm^2 en un intervalle de temps au moins dix fois plus court.

b) *Compresseur thermique.* — Malgré le siphon séparateur, la présence de l'huile dans le circuit nous interdit l'emploi du T'Hart pour l'oxygène. Nous employons dans ce cas un compresseur thermique dont le principe consiste tout simplement à condenser le gaz à comprimer dans un réservoir de pression

au moyen de l'air liquide. A cette température, O_2 se liquéfie et lorsque l'on revient à la température ambiante, les robinets étant fermés, on obtient facilement 2 000 kg/cm² dans le réservoir. Cette méthode, lente et coûteuse, donne par contre un gaz très pur, car le circuit est complètement fermé.

3. — *Cuves d'absorption*

Nous disposons d'une série de cuves de différentes longueurs allant de 5 à 3 300 mm (épaisseur de gaz) et pouvant supporter de 1 000 à 2 000 kg/cm². Mais la plupart des résultats présentés ici ont été obtenus avec une cuve à 2 000 kg/cm², de 50 mm d'épaisseur de gaz (fig. 2). Elle est très semblable à celle décrite

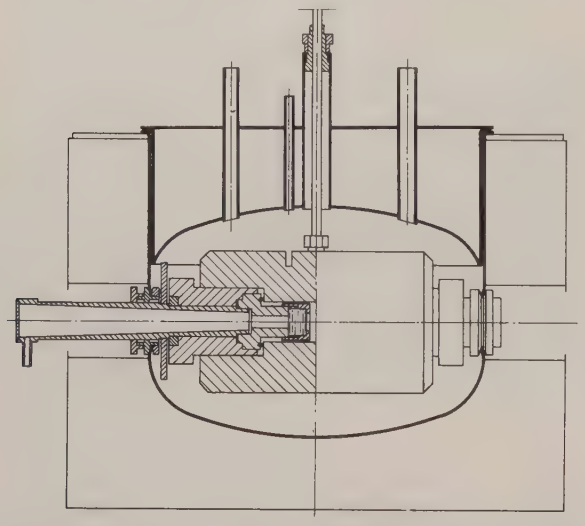

Fig. 2 .— Cuve haute pression et son thermostat.

par S. Robin, avec un corps et des embases en acier inoxydable 18-8. La masse du corps a été exagérée à dessein pour servir de volant thermique dans les manipulations à une température différente de la température ambiante. L'étanchéité est obtenue grâce à des joints toriques en argent recuit, énergiquement écrasés. Diverses épaisseurs de gaz, peuvent être obtenues grâce à un jeu d'embases interchangeables de longueurs variées. L'entrée du gaz se fait par un robinet raccordé à la cuve par la technique habituelle des serrages coniques.

Les fenêtres ont 25 mm de diamètre, 15 mm d'épaisseur et 10 mm d'ouverture utile. Comme matériau, nous employons soit la fluorine (dans l'étude de CO) soit le corindon. L'étanchéité des contacts embase-fenêtre se fait, soit par poli optique, soit par un joint de teflon de quelques centièmes de millimètre d'épaisseur.

La cuve d'absorption peut être chauffée ou refroidie dans l'enceinte d'un bac qui contient un bain thermostat. Ce bac est constitué d'une double enceinte renfermant du carbonate de magnésie.

Il est prévu pour ce bac un couvercle étanche, permettant un pompage sur le liquide réfrigérant (azote liquide). Dans ces conditions, on peut espérer atteindre — 210 °C (température de N_2 solide). Mais pour le moment, il n'est pas encore entré en service.

A basse température, des tubes-rallonges, munis de fenêtres de CaF_2 et dans lesquels on fait le vide, permettent d'éviter le givrage sur les fenêtres. La forme conique de ces tubes améliore l'ouverture du faisceau lumineux.

La température est donnée par un thermocouple soudé à la paroi de la cuve et contrôlée par un thermomètre plongeant dans un petit trou percé dans la paroi de la cuve.

B. — **Techniques**

1. — *Obtention de basses températures*

Jusqu'ici, nous ne disposons que de l'azote liquide comme refroidisseur et, dans ce cas, la plus basse température que nous puissions atteindre est — 195 °C. Pour les températures intermédiaires entre la température ambiante et — 195 °C, nous avons le choix entre l'emploi d'un bain thermostat ou l'emploi de l'azote liquide ajouté en quantité contrôlée. La première méthode donne une température très stable et par suite une bonne précision, mais il est impossible de faire varier la température d'une façon rapide et continue. Dans ce présent travail, où nous étudions essentiellement l'effet de la température, nous avons donc préféré la deuxième méthode qui consiste simplement à ajouter de l'azote liquide par tâtonnement jusqu'à ce que la température voulue soit atteinte. Nous comptons sur l'inertie thermique de la grosse masse d'acier de la cuve (25 kg d'acier 18-8 pour 15 cm³ de volume de gaz) pour maintenir stable la température. Evidemment cette méthode présente de nombreux inconvénients :

— il est à peu près impossible d'atteindre exactement une température fixée à l'avance;
— la température ne peut être maintenue constante qu'à 5 °C près;
— la température n'est pas très uniforme à l'intérieur de la cuve et l'effet se traduit sur l'enregistrement des spectres par l'apparition des « parasites » qui diminuent la précision de la mesure.

C'est une des raisons pour lesquelles nous rencontrons des difficultés dans l'étude quantitative de la variation de la surface de bande dont la précision laisse beaucoup à désirer. Il est nécessaire que, dans une prochaine étape, nous reprenions cette étude avec des bains thermostats pour améliorer la précision. Evidemment dans ce cas, on ne peut faire qu'une étude à température constante.

2. — *Technique des mélanges gazeux, liquides et solides à basses températures*

Nous avons été amenés à étudier les perturbations spectrales lors d'un passage continu du perturbateur

de l'état gazeux à l'état liquide, puis à l'état solide. Or, le gaz actif se condense bien avant le perturbateur (par exemple ClH est solide à — 112 °C alors que N_2 est encore gazeux). Le problème est donc d'assurer, d'une part, l'homogénéité du mélange et, d'autre part, la transparence de la solution solide obtenue.

a) *Homogénéisation par compression.* — Prenons par exemple le cas de ClH + N_2 à — 140 °C. A cette température, on doit voir se condenser ClH même quand on emploie une pression partielle très faible (1/4 atm), tandis que N_2 reste gazeux. Cependant, si l'on emploie une forte pression de N_2, l'interaction entre les molécules perturbatrices N_2 et les molécules actives ClH peut être suffisamment forte pour empêcher le rassemblement des molécules ClH. Cet effet, joint peut être aussi à un effet d'encagement des molécules ClH, permet d'obtenir une homogénéité satisfaisante du mélange.

Ainsi un mélange comprenant 300 Am de N_2 et 0,5 Am de ClH reste encore parfaitement homogène au passage à l'état liquide de N_2 (— 147 °C) et il continue de l'être quand N_2 est à l'état liquide et à l'état solide. Pour ClH + A, il faudrait une densité plus forte d'argon (400 Am), car l'interaction est plus faible et l'homogénéité ne peut être maintenue que jusqu'à — 175 °C. Au-dessous de ce point, il y a transformation de ClH ($ClH_\alpha \rightleftharpoons ClH_\beta$) et précipitation de ClH_α.

b) *Solidification par compression.* — Pour obtenir des solutions solides, telles que ClH + N_2 par exemple, on emploie jusqu'ici la méthode des matrices [123], qui consiste à condenser sur une fenêtre très froide (température de H_2 liquide : — 253 °C) un jet gazeux du mélange ClH + N_2. Or, nous ne pouvons pas appliquer cette technique ici, pour de multiples raisons.

— La condensation est très brutale et les molécules sont figées dans une configuration qui n'est pas forcément une configuration d'équilibre des interactions.

— Les solides obtenus ne sont plus transparents à partir de 1 mm d'épaisseur. D'où, nécessité de travailler avec une très faible épaisseur de solide et une grande concentration en molécules actives, ce qui risque d'introduire des interactions entre deux molécules actives mêmes. Pour éviter ces interactions gênantes, nous avons besoin de travailler avec une épaisseur de solide de l'ordre du centimètre (5 cm).

— Il est nécessaire d'employer de l'hydrogène liquide ou de l'hélium liquide dont nous ne disposons pas en quantité suffisante.

Avec de l'azote liquide, nous ne pouvons atteindre que — 195 °C; nous sommes donc obligés de chercher une autre technique, d'autant plus que nous voudrions avoir une évolution continue entre les trois états physiques.

Après quelques tâtonnements, nous avons fini par adopter une technique par compression : il s'agit, en comprimant fortement le mélange, de faire avancer le point de solidification du perturbateur. Ainsi, avec 1 500 kg/cm², N_2 se solidifie à — 195 °C et l'argon à — 170 °C. (P. S. de N_2 : — 210 °C, 1 atm; P. S. de A : — 189 °C, 1 atm). Quand à O_2, nous n'avons pu le solidifier avec notre appareillage actuel (P. S. de O_2 : — 218 °C, 1 atm). A — 195 °C, il faudrait probablement 2 500 kg/cm².

Grâce à la compression, la solution solide obtenue est exempte de toutes bulles ou d'occlusions d'origines diverses pouvant la rendre opaque. La transparence est ainsi assurée, même quand la longueur du solide atteint 5 cm. Le solide N_2 est même légèrement plus transparent que le gaz, probablement à cause d'une diminution de la perte par réflexion, liée à une variation de l'indice de réfraction. Nous sommes persuadés que cette méthode donnerait encore des solides transparents d'une longueur plus grande, pouvant atteindre 10 cm ou plus.

Nous avons fait des essais avec l'argon pour voir si, sans compression, le solide est encore transparent. Nous avons obtenu tantôt un solide transparent, tantôt un solide entièrement opaque. Il semble que cela dépend beaucoup des conditions de température et de la vitesse de refroidissement. Nous concluons donc que, si l'on voulait être sûr d'obtenir à chaque fois un solide bien transparent, il faudrait employer la méthode par compression.

Le passage de l'état liquide à l'état solide est, en général, repérable par l'apparition d'un ménisque qui remonte vers le haut de la cuve et que l'on peut observer à travers les fenêtres. La courbure de ce ménisque donne une idée sur le gradient de la température à l'intérieur de la cuve.

II. — RESULTATS EXPERIMENTAUX

Notre étude est axée principalement sur les mélanges « molécule active polaire-molécule perturbatrice non polaire », car nous espérons que l'interaction est dans ce cas relativement plus simple et que l'interprétation théorique est plus aisée. Nous disposons de quatre molécules actives : ClH, BrH, FH, CO, et de sept molécules perturbatrices : He, A, Kr, Xe (monoatomiques), H_2, O_2, N_2 (diatomiques).

Nous avons cependant employé aussi comme perturbateurs les deux molécules CO et CO_2 dans le but d'essayer d'étendre l'étude, d'une part, aux molécules perturbatrices polaires et, d'autre part, aux molécules perturbatrices complexes (triatomiques). Chaque mélange a été étudié dans la plus large gamme de densité possible allant de 0 Am jusqu'à la densité du solide (quand cela est possible) et dans le plus large intervalle de température possible (entre — 195 et + 250° C). L'étude des perturbations est portée sur quatre points : profil, intensité, largeur

et fréquence des maxima des bandes. Il nous est impossible de présenter ici tous les résultats qui ont été obtenus avec ces treize molécules. Nous n'illustrons chaque effet observé que par quelques exemples choisis parmi les plus éloquents.

L'exposition de nos résultats expérimentaux se répartira sur trois sections distinctes.

a) Changement du profil de bande : cette partie, la plus longue, est une analyse détaillée et purement qualitative de l'évolution du profil de bande. Elle a pour but de dégager les différents paramètres dont dépend la perturbation.

b) Variation de l'intensité de bande et variation de la largeur de la branche Q.

c) Déplacement des fréquences de la branche Q et des raies de rotation.

Ces deux dernières parties sont des mesures quantitatives destinées à permettre de contrôler notre explication théorique par une comparaison entre valeurs théoriques et valeurs expérimentales.

A. — Evolution du profil de bande

1. — *Influence de la densité* (1) *du gaz perturbateur à température constante*

Comme nous le verrons plus loin au paragraphe effet de la température, nous avons remarqué qu'à basse température, la branche Q devient plus intense et qu'en même temps les raies d'absorption deviennent plus fines. Si l'on voulait observer la branche Q en même temps que les structures de rotation, il faudrait donc opérer à la plus basse température possible. Cependant, il faut éviter que la molécule active ne se condense. La température doit donc rester supérieure à une certaine limite pour que la tension de vapeur saturante de la molécule active reste au-dessus de la pression partielle employée. Cette précaution est surtout nécessaire à faibles densités de perturbateur où l'homogénéisation par compression n'est pas encore efficace.

Sur les figures 3, 4, 5, nous avons sélectionné les trois cas les plus typiques de la perturbation quand on fait varier la densité du gaz perturbateur à température constante. La densité de ClH employée est très faible (environ 0,5 Am). La température est maintenue à — 80 °C à 5 °C près.

(1) En spectroscopie, la plupart des phénomènes observés sont étroitement liés à la concentration des molécules présentes dans un volume donné. Nos résultats sont donc souvent donnés en fonction, non pas de la pression, mais de la densité relative, c'est-à-dire rapportée à la densité du même gaz aux conditions normales (0 °C et 760 mm Hg). C'est le rapport entre le nombre de molécules contenues dans un volume donné, dans les conditions considérées, et le nombre de molécules contenues dans le même volume dans les conditions normales. Cette densité est exprimée en unité amagat, mais il s'agit d'un nombre pur. Il existe des tables fournies par l'étude des équations d'état permettant de trouver par interpolation graphique la densité correspondant à une pression donnée de gaz, mesurée à une température déterminée [124 à 134]. Dans le cas des mélanges liquides et solides où ces données manquent, nos chiffres sont donnés simplement à titre indicatif (5 % près).

1°) *La figure 3* correspond au mélange ClH + He. On voit qu'à part l'élargissement des raies de rotation qui les font tendre vers une enveloppe commune, il n'y a pas de perturbation spécifique. L'absence de la branche Q est très nette, même à fortes densités. Les raies P (1) et R (0) ne sont pas plus particulièrement perturbées que les autres.

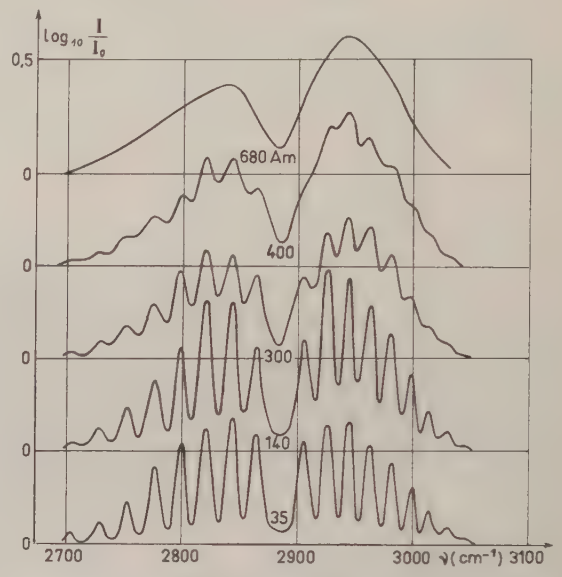

Fig. 3. — Perturbation de la bande fondamentale de ClH par différentes densités de He à température constante (— 80 °C).
ClH : 1/3 Am L = 50 mm. F = 5 cm⁻¹.

2°) *Les figures 4 et 5* correspondent aux mélanges (faibles densités) ClH + A et ClH + N_2 respectivement. Des perturbations spécifiques commencent à se manifester. Une analyse détaillée de ces deux figures permet de relever les faits suivants :

a) La branche Q n'apparaît pas à la fréquence $\nu_0 = 2\,886\ cm^{-1}$, mais à une fréquence légèrement plus faible.

b) Au fur et à mesure que la densité perturbatrice augmente, elle augmente d'intensité et se déplace davantage vers les grandes longueurs d'onde.

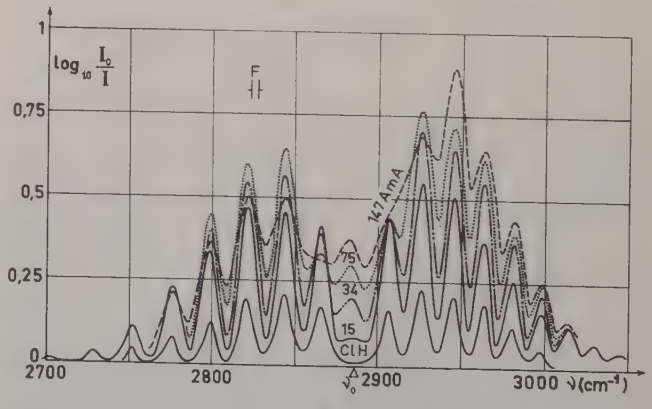

Fig. 4. — Perturbation de la structure fine du mélange ClH + A (faibles densités de A).
ClH : 0,25 Am L = 50 mm t = — 110 °C.

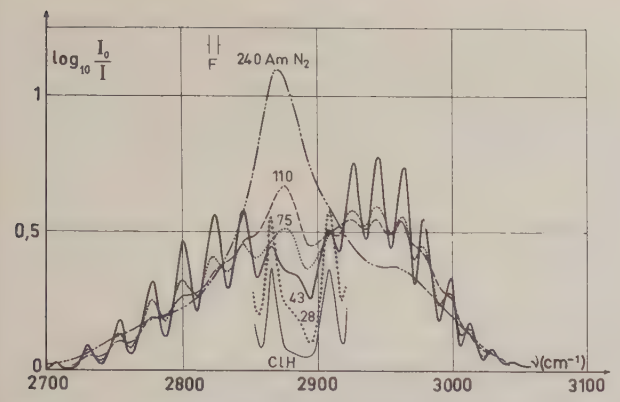

Fig. 5. — Perturbation de la structure fine du mélange ClH + N_2 (faibles densités de N_2).
ClH : 0,4 Am L = 50 mm t = — 80 °C.

c) En même temps, les raies P (1) et R (0) diminuent d'intensité jusqu'à disparaître, et l'effet se propage vers les raies d'ordre plus élevé.

Cependant, les niveaux élevés semblent être de plus en plus difficiles à perturber et cela dépend surtout de la nature du perturbateur. Ainsi, avec l'argon, la dixième raie n'est pas encore trop élargie à 600 Am, alors qu'avec N_2 tous les niveaux sont atteints dès 110 Am.

d) L'ensemble des raies de rotation (sauf P (1) et R (0) qui ont très vite disparu) se déplace vers les faibles fréquences quand la densité augmente et avec un coefficient de déplacement à peu près semblable pour toutes les raies. Ce déplacement est cependant très faible et tombe dans les limites de précision de nos mesures, sauf peut être dans le cas de l'argon où les raies s'élargissent moins rapidement.

e) Dans le cas de O_2 et surtout de N_2 et de CO, (pour O_2 et CO voir figures 14 et 10), la branche Q se déplace vers les faibles fréquences, plus vite que les structures de rotation, de sorte que l'on voit sur le spectre la branche Q empiéter de plus en plus sur l'emplacement de la raie P (1) et même de P (2).

Mais dans le cas de l'argon, le coefficient de déplacement est à peu près le même et l'on voit alors la branche Q constamment au milieu de la bande, aux erreurs de mesure près (2 cm^{-1}).

3°) *Sur les figures 6 et 7,* nous augmentons la densité perturbatrice jusqu'aux limites de notre appareillage. C'est à ces fortes densités que les différences d'action des perturbateurs deviennent frappantes.

a) On voit ainsi qu'avec A, la branche Q reste toujours très faible et qu'elle s'élargit très vite avec la pression. Les branches P et R restent constamment prédominantes.

b) Avec N_2, par contre, la branche Q reste toujours fine et devient très intense à hautes densités, tandis que les branches P et R s'amenuisent et deviennent négligeables.

c) Il y a une limite pour la densité, à partir de laquelle le profil de bande ne varie plus beaucoup : il y a saturation de l'effet. Cependant, le déplacement de la branche Q continue régulièrement.

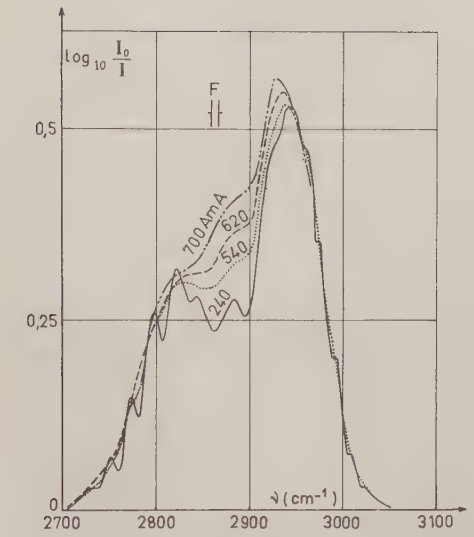

Fig. 6. — Evolution du profil de bande du mélange ClH + A (fortes densités de A).
ClH : 0,25 Am L = 50 mm t = — 92 °C.

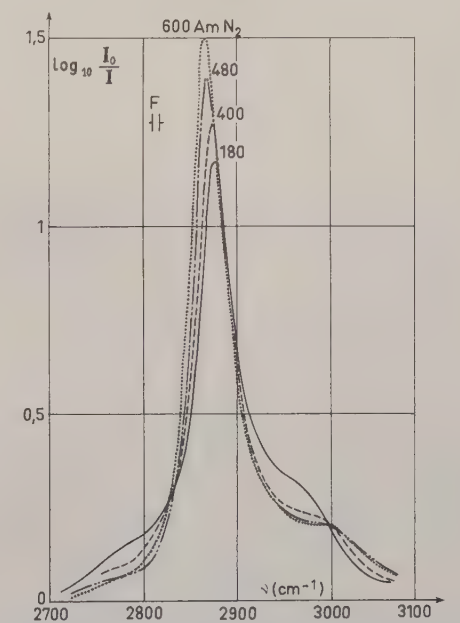

Fig. 7. — Evolution du profil de bande du mélange ClH + N_2 (fortes densités de N_2).
ClH : 0,25 Am L = 50 mm t = — 95 °C.

2. — *Influence de la température à densités constantes*

Nous maintenons constantes la densité de la molécule active (ClH) (environ 0,2 à 0,4 Am) et celle de la molécule perturbatrice (372 à 420 Am) et nous faisons varier la température entre — 80 °C et + 255 °C. Nous vérifions à chaque fois qu'après retour à la température ambiante, on retrouve le même spectre à 5 % près. La limite supérieure en température est imposée par nos moyens techniques : limite de la résistance à la pression des fenêtres, fluage des joints en argent, risque de corrosion par l'hydracide.

La limite inférieure est une simple précaution pour s'assurer que toute la quantité de ClH employée reste gazeuse. Cette précaution s'est avérée par la suite inutile avec N_2 et CO grâce à l'homogénéisation par compression aux hautes densités. Nous avons pu ainsi aller jusqu'à — 140 °C avec 400 Am de N_2. Nous ne voulions pas descendre plus bas, car il y aurait eu liquéfaction (P.C. de N_2 = — 147 °C, 33,5 atm) et risque de l'apparition de deux phases de densité très différente (liquide, gaz).

1°) *La figure 8* correspond au mélange ClH + N_2 entre — 140 et + 255 °C.

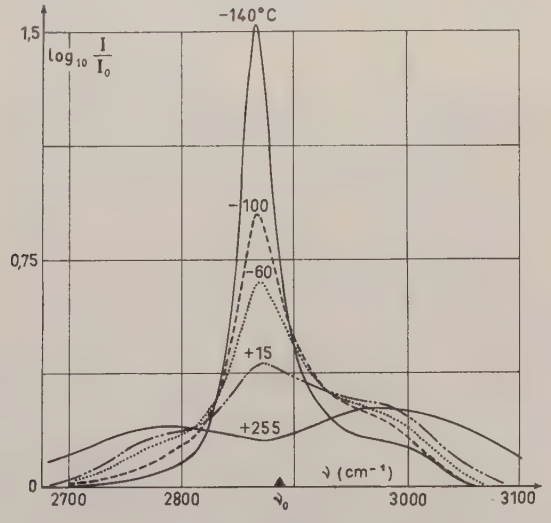

Fig. 8. — Effet de la température, à densités constantes, du mélange ClH + N_2.
ClH : 0,4 Am N_2 : 420 Am L = 50 mm F = 5 cm^{-1}.

a) L'examen de cette figure nous permet de dégager immédiatement une corrélation étroite entre l'intensité des branches P et R d'une part et, celle de la branche Q de l'autre, et cette corrélation sera d'une importance capitale dans notre discussion théorique. On voit ainsi qu'à — 140 °C, les branches P et R, de plus en plus dissymétriques (la branche R est plus intense que la branche P) ont presque complètement disparu, surtout la branche P. A ce moment, la branche Q atteint son maximum d'intensité. La surface totale (fig. 24*a*) n'a cependant pas varié beaucoup (30 %). Apparemment, l'intensité des branches P et R « passe » dans la branche Q à basse température. Et, vice versa, à + 255 °C, la branche Q disparaît presque complètement, tandis que les branches P et R atteignent leur maximum d'intensité.

b) La demi largeur apparente de la bande entière, qui était de l'ordre de 350 cm^{-1} à + 255 °C (bande de rotation-vibration), n'est plus que de 35 cm^{-1} à — 140 °C (branche Q seule) (voir aussi fig. 21).

c) Durant cette évolution de profil de bande et de l'intensité de la branche Q, la fréquence du maximum de celle-ci ne varie que très faiblement (de l'ordre de 5 cm^{-1}, vers les faibles fréquences) (voir fig. 25, § II. C. 2).

2°) *La figure 9* correspond au mélange ClH + A à haute densité d'argon (300 Am). L'examen confirme nos remarques précédentes sur N_2, mais avec cette différence qu'ici les branches P et R ne disparaissent pas à basse température. La branche Q, elle, disparaît à + 240 °C.

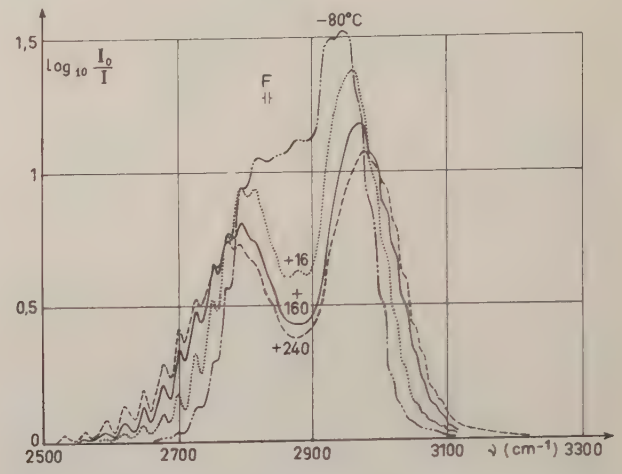

Fig. 9. — Effet de la température, à densités constantes, du mélange ClH + A.
ClH : 1 Am A : 350 Am L = 50 mm.

3°) Nous donnons, figure 10, un exemple de l'effet de la température sur un mélange à faible densité : 0,5 Am de ClH + 40 Am de CO. Comme avec N_2 à haute densité, l'évolution de l'intensité de la branche Q est frappante. Ici encore le déplacement en fré-

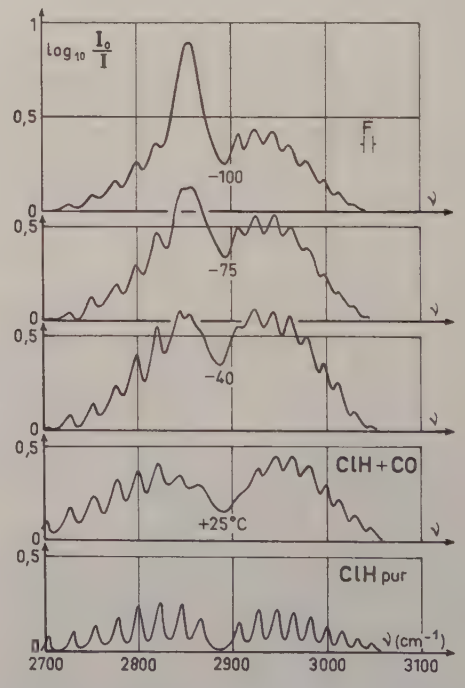

Fig. 10. — Effet de la température, à densités constantes, du mélange ClH + CO.
ClH : 0,36 Am CO : 45 Am L = 50 mm.

quence de la branche Q en fonction de la température est très faible ($< 5\ cm^{-1}$ entre — 100 et + 25 °C).

3. — *Influence d'un changement d'état physique (liquéfaction, solidification) du perturbateur*

Cette étude est la suite logique de celle sur l'effet de température, car si l'on continue à abaisser la température, il arrivera un moment où le perturbateur changera d'état physique et nous pourrons voir ainsi l'effet sur l'évolution du spectre quand le perturbateur passe successivement de l'état gazeux à l'état liquide, puis solide. Evidemment, dans ce cas, seule la densité de la molécule active (ClH) est constante dans l'expérience; mais celle du perturbateur et la température changeront.

Cette étude présente en outre deux autres intérêts :

a) d'une part, on doit pouvoir vérifier, en faisant une jonction directe entre l'état gazeux et l'état liquide, si la branche Q, observée dans les solutions liquides par tant d'auteurs signalés § B. 2 dans l'introduction (M. L. Josien, Bellamy, etc...), est bien la même branche Q observée dans les mélanges gazeux et par suite, si elle est due à un même mécanisme de perturbation;

b) d'autre part, il serait intéressant de voir si entre + 200 et — 195 °C, on retrouve les spectres de ClH pur quand cette molécule est en présence de molécules étrangères.

1°) *Sur la figure 11,* nous réunissons les différents spectres de ClH pur. Ces spectres ont été soit directement enregistrés par nous, soit empruntés à Hettner [68]. Les courbes I et II correspondent à la phase gazeuse, à + 210 et — 90 °C respectivement. On remarque la différence de répartition de l'intensité spectrale entre ces deux températures; en outre on n'observe pas de déplacement de fréquence des différentes raies à $2\ cm^{-1}$ près. La courbe III est le spectre de ClH liquide pris à — 113 °C et la courbe IV, celui du solide ClH_β pris à — 173 °C. On remarque le grand déplacement de fréquence du maximum de la bande qui présente maintenant un seul maximum ($\Delta\nu_{liq} = 101\ cm^{-1}$, $\Delta\nu_{sol} = 118\ cm^{-1}$).

On sait depuis les travaux de Hettner [68], de Lee, Sutherland, Wu [135, 136] et surtout ceux plus récents de Hornig et Osberg [137], que ClH solide cristallise sous deux phases dont le point de transformation se situe vers — 175 °C.

a) La phase désordonnée β appartient au système cubique; elle est stable au-dessus de — 175 °C (courbe IV).

b) La phase α, basse température, appartient au système orthorhombique. Cette phase, d'après Hettner, tout en ayant une seule structure cristalline, présente deux spectres différents, selon la température à laquelle on condense le gaz pour obtenir le solide.

Si on le condense très brutalement à — 243 °C, on obtient (courbe V) un spectre à trois maxima (type α_a) d'intensité inégale de fréquence 2 777, 2 755 et $2\ 710\ cm^{-1}$.

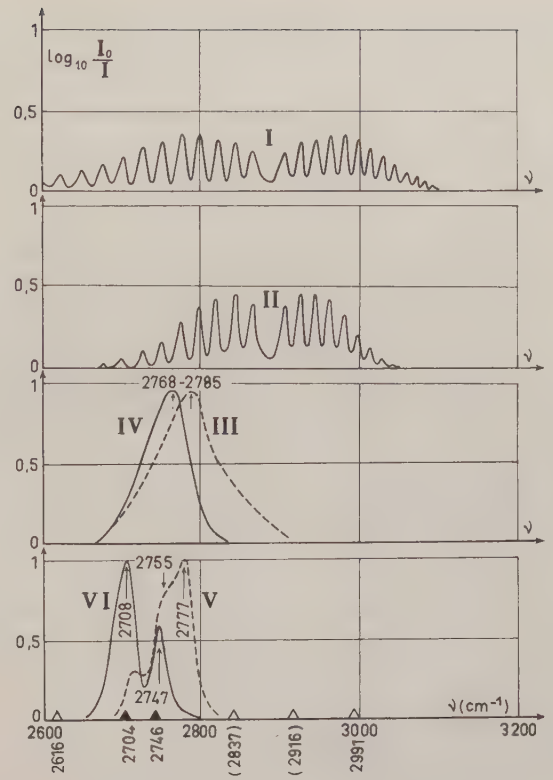

Fig. 11. — Spectres de la bande fondamentale de la molécule ClH pure entre + 210 et — 243 °C.
I. — ClH gazeux (+ 210 °C, 1 atm), L = 27 mm (Vu).
II. — ClH gazeux (— 90 °C, 1 atm). L = 27 mm (Vu).
III. — ClH liquide (— 113 °C), L ≅ 1 μ (Hettner).
IV. — ClH solide β (— 173 °C), L ≅ 1 μ (Hettner).
V. — ClH solide α obtenu par condensation directe du gaz sur une fenêtre à — 243 °C (Hettner). (Nous l'appellerons spectre type α_a).
VI. — ClH solide α obtenu à partir du solide ClH β par abaissement de la température de — 173 jusqu'à — 243 °C (Hettner). (Spectre type α_b).
Les triangles marqués sur l'axe des fréquences sont les structures faibles qui accompagnent les deux bandes principales (triangles noirs) 2 704 et 2 746 cm^{-1}, observées par Hornig et Osberg [135] sur les spectres du ClH α (type α_b) sous une forte épaisseur de solide (condensation du gaz sur une fenêtre à — 200 °C). Les fréquences mises entre parenthèses ont été attribuées par ces auteurs à des impuretés.

Si l'on condense le gaz doucement, d'abord dans la phase β à — 150 °C par exemple, puis si l'on le refroidit jusqu'à une température inférieure au point de transformation pour obtenir la forme α, on obtient, dans ces conditions, un spectre à deux maxima (type α_b, courbe VI) de fréquences 2 747 et 2 708 cm^{-1}. Ce spectre persiste ensuite, même si l'on refroidit davantage le solide.

2°) *La figure 12* correspond à nos résultats dans le cas du mélange ClH-N_2. La figure 12 *a* est relative à une concentration très faible de ClH (0,125 Am) choisie afin de pouvoir étudier le profil de la branche Q, dont l'absorption au sommet est extrêmement intense. La figure 12 *b* correspond à une plus grande concentration de ClH (0,9 Am) choisie pour étudier

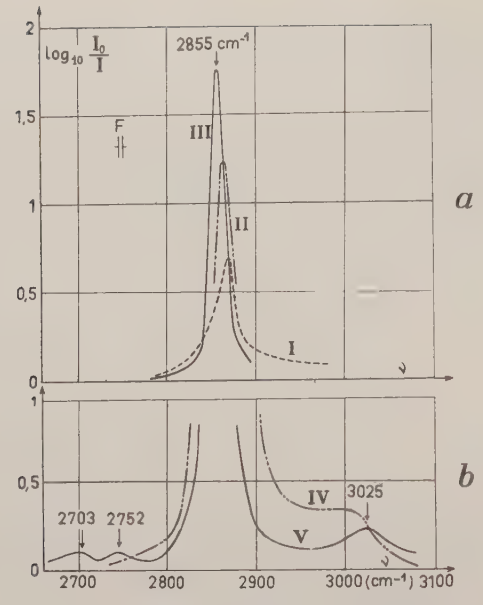

FIG. 12. — Mélange ClH + N_2.
Passage « gazeux-liquide-solide » de N_2. ClH : 0,125 Am
L = 50 mm
I. — N_2 gazeux — 145 °C ($t°$ crit. N_2 = 147 °C).
II. — N_2 liquide — 160 °C.
III. — N_2 solide — 195 °C.
IV. — N_2 liquide — 160 °C.
V. — N_2 solide — 195 °C.

les branches P et R qui sont faibles. On voit, sur ces figures, qu'il n'y a pas de discontinuité dans l'évolution du profil quand N_2 se liquéfie et se solidifie. La branche Q n'augmente pas beaucoup d'intensité, mais elle s'étire en hauteur en s'affinant (demi largeur apparente : 10 cm^{-1} dans le solide). Le déplacement vers les faibles fréquences continuent régulièrement. La branche P disparaît rapidement, mais la branche R subsiste même dans N_2 liquide à — 160 °C. Quand la densité de N_2 augmente, elle s'écarte progressivement du centre, tout en diminuant d'intensité et donne finalement naissance, dans N_2 solide, à une raie faible à 3 205 cm^{-1}. Une discussion de ce résultat sera donnée plus loin (Et. théor. II. A. 1. *d*).

Les deux raies faibles à 2 703 et 2 752 cm^{-1} s'identifient avec celles du ClH_α pur (type α_b). Il y a donc eu précipitation partielle au passage du point de transformation lorsque la densité de ClH employée est relativement élevée (0,9 Am) : le solide orthorhombique est moins soluble que le solide cubique.

3°) *La figure 13* correspond au mélange ClH + A. Elle comprend trois groupes de courbes désignés de bas en haut : *a*, *b* et *c*.

Nous avons déjà vu que, dans ce mélange à l'état gazeux, la branche Q reste toujours faible devant les branches P et R. Les courbes 13 *a* et 13 *c*-I montrent que dans l'argon liquide et dans l'argon solide, au-dessus de — 175 °C, le profil ne change pas notablement et prouvent qu'il s'agit encore d'une bande du type rotation-vibration.

C'est au-dessous du point de transformation (— 175 °C) que le spectre change brusquement et profondément à cause du fait qu'il y a précipitation du ClH_α. Cette précipitation, selon qu'elle a eu lieu dans l'argon liquide ou dans l'argon solide, c'est-à-dire selon qu'elle est libre ou gênée, donne lieu à deux spectres entièrement différents qui s'identifient avec les deux spectres de ClH_α pur mentionnés plus haut (types α_n et α_b des courbes V et VI de la figure 11).

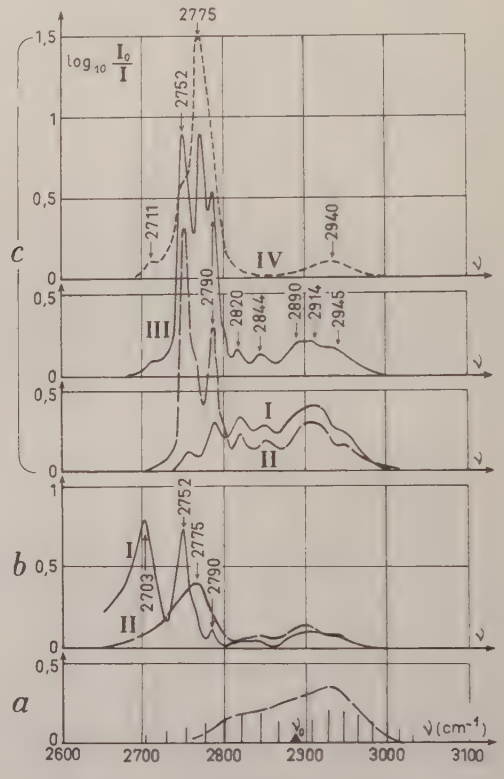

FIG. 13. — Mélange ClH + A.
Passage « liquide-solide » de A.
a) Spectre de ClH dissous dans A liquide à — 140 °C.
b) Spectre de ClH dans A solide dans le cas où la solidification a eu lieu à — 190 °C et 200 kg/cm² (après la transformation de ClH_β en ClH_α qui précipite.
I. — Spectre pris à — 195 °C et 200 kg/cm².
II. — Spectre pris après réchauffement à — 170 °C et sous une pression de 1 500 kg/cm² pour maintenir l'argon à l'état solide.
c) Spectre de ClH dans A solide à — 195 °C dans le cas où la solidification a eu lieu à — 170 °C et 1 500 kg/cm² (avant la transformation de ClH_α en $ClH_\sim$.
I. — — 175 °C, 1 500 kg/cm².
II. — — 195 °C, 1 500 kg/cm², 0 heure.
III. — — 195 °C, 1 500 kg/cm², 1 heure.
IV. — — 195 °C, 1 500 kg/cm², 3 heures.

a) La figure 13 *b* se rapporte au cas de précipitation libre (précipitation dans l'argon liquide, avant la solidification). C'est-à-dire, en partant du mélange ClH + A liquide, si nous ne comprimons pas fortement l'argon liquide, celui-ci ne se solidifie qu'à — 189 °C et, dans ce cas, au passage du point de transformation — 175 °C, il y a précipitation de ClH dans l'argon liquide. On voit alors apparaître dans

la cuve des flocons blancs de ClH_α. Sur le spectre, la bande type rotation-vibration, caractéristique de ClH dissous, disparaît presque totalement pour faire place à la bande double du ClH_α (type α_b) (2 703 et 2 752 cm^{-1}), caractéristique des agrégats de ClH_α pur. Cette bande est cependant accompagnée d'une faible raie satellite à 2 790 cm^{-1}.

Si, à ce stade, on continue d'abaisser la température jusqu'à — 195 °C pour obtenir de l'argon solide [1], on n'observe aucun changement dans le profil du spectre, ni dans son intensité, ni du point de vue fréquence (aux erreurs de mesure près : 2 cm^{-1}). Le spectre de ClH_α reste donc essentiellement le même, que l'argon soit liquide ou solide.

Remarquons cependant qu'il semble que la présence de l'argon a fait augmenter légèrement la fréquence de la raie 2 752 cm^{-1}, car les auteurs précités (Hettner, Lee, Sutherland, Wu, Hornig et Osberg) ont communiqué pour cette raie une fréquence légèrement plus faible dans ClH pur : 2 744-2 747 cm^{-1}). La même remarque s'applique au maximum de la bande ClH_β (cubique). Nous avons trouvé entre 2 772 et 2 775 cm^{-1}, alors que Hettner a trouvé 2 768 cm^{-1}.

b) Nous avons même réussi à transformer le solide α en solide β (13 *b*-II), par réchauffement à — 170 °C, tout en maintenant l'argon solide, grâce à une compression à 1 500 kg/cm^2. Le spectre présente alors une bande large à un seul maximum à 2 775 cm^{-1}, assez identique à celle observée par Hettner, à 2 768 cm^{-1}.

Aussitôt que l'argon redevient liquide, on retrouve un spectre type rotation-vibration (ClH dissous).

c) Si, en partant du mélange ClH + A liquide, à — 170 °C, on se contente simplement de comprimer à 1 500 kg/cm^2, sans abaisser la température, on obtient alors l'argon solide dès — 170 °C. A cette température, il n'y a pas encore de transformation en ClH_α, donc pas de précipitation. Le spectre reste du type rotation-vibration (13 *c*-I). Il y a cependant manifestation d'une certaine tendance à présenter une structure fine à 2 752, 2 790, 2 820, 2 844 et 2 945 cm^{-1}. Mais cette tendance ne va pas bien loin tant que l'on maintient la température au-dessus du point de transformation.

Si, maintenant, on abaisse la température à — 195 °C, le spectre entre alors dans une période d'évolution qui dure entre 1 et 5 h selon la concentration en ClH du mélange, ce qui correspond à une précipitation de ClH_α dans la matrice d'argon solide. Les raies 2 820, 2 844 et 2 945 cm^{-1} ne changent pas beaucoup d'intensité, mais celle des deux raies à 2 752-2 790 cm^{-1} augmente très rapidement (courbe 13 *c*-II). Leur intensité est extrêmement sensible à la température; le moindre réchauffement les fait disparaître de nouveau.

Si l'on maintient la température à — 195 °C, ces deux raies continuent d'augmenter en intensité jusqu'à ce qu'une troisième raie apparaisse à 2 775 cm^{-1} (courbe 13 *c*-III). A ce moment, les deux premières commencent à diminuer d'intensité alors que la troisième devient très intense. Puis, le spectre se stabilise dans la forme finale 13 *c*-IV), qui s'identifie assez bien avec le spectre de Hettner type α_a.

Remarquons que, sur le spectre final (stable) (courbe 13 *c*-IV), les raies satellites à 2 820, 2 844 cm^{-1}, et la bande à 2 900 cm^{-1} ont complètement disparu, preuve qu'elles ne sont pas dues à des impuretés. Seule subsiste la bande à 2 940 cm^{-1}, qui nous rappelle celle observée à 3 025 cm^{-1} dans le mélange ClH + N_2 solide. Elle n'est pas attribuable non plus aux impuretés, car elle n'existe ni dans l'argon pur solide, ni dans le mélange ClH - N_2 (voir interprétation Part. théor. II. A. 1. *d*).

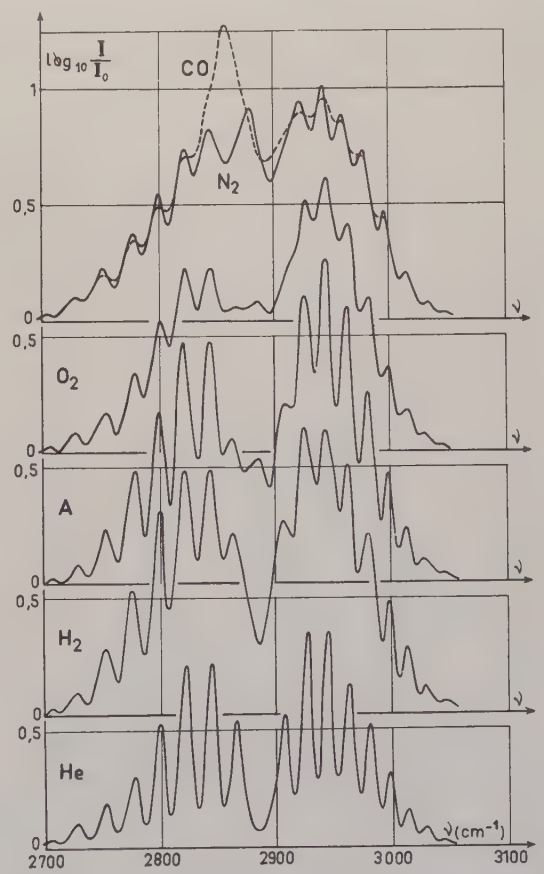

FIG. 14. — Etude comparative de l'action de He, H_2, A, O_2, N_2 et CO sur ClH dans des conditions à peu près identiques de température et de densité (solution gazeuse, faible densité du perturbateur)

ClH : ≅ 0,5 Am
Perturbateur : ≅ 70 Am
L = 50 mm F = 5 cm^{-1} t = — 90 °C.

(1) La transparence du solide peut être facilement assurée en employant une légère compression à 200 kg/cm^2. Une trop grande pression (1 500 kg/cm^2) semble amener une redissolution du ClH_α dans l'argon liquide avant que la solidification ait eu lieu : car nous voyons disparaître les flocons du solide orthorhombique. Cependant, nous ne sommes pas encore sûrs sur ce point, car il se peut que ces flocons se rassemblent tout simplement en haut de la cuve, à cause de la plus grande densité de l'argon.

4. — Influence de la nature du perturbateur. Etude comparative des six perturbateurs He, H_2, A, O_2, N_2, CO sur la molécule active ClH

Nous n'avons présenté jusqu'ici que des résultats concernant principalement les perturbateurs N_2 et A. Ceux concernant les six perturbateurs seront groupés ici sous forme d'une étude comparative de leur action sur la molécule ClH.

1°) *La figure 14* correspond à peu près à une même quantité de ClH (0,5 Am) et 70 Am de perturbateur, à la température d'environ — 90 °C. Elle montre que le comblement central nul avec He, est assez appréciable avec H_2. De même, les deux raies P (1) et R (0), non perturbées avec He, commencent à être atteintes avec H_2 et disparaissent avec N_2.

La branche Q, visible avec A et O_2, est très intense avec N_2 et CO.

2°) *La figure 15* correspond à une densité plus élevée de perturbateur (400 Am), la température et la quantité de ClH restant à peu près les mêmes que précédemment. On voit la divergence profonde de l'action de ces six perturbateurs, en ce qui concerne l'intensité de la branche Q et celles des branches P et R.

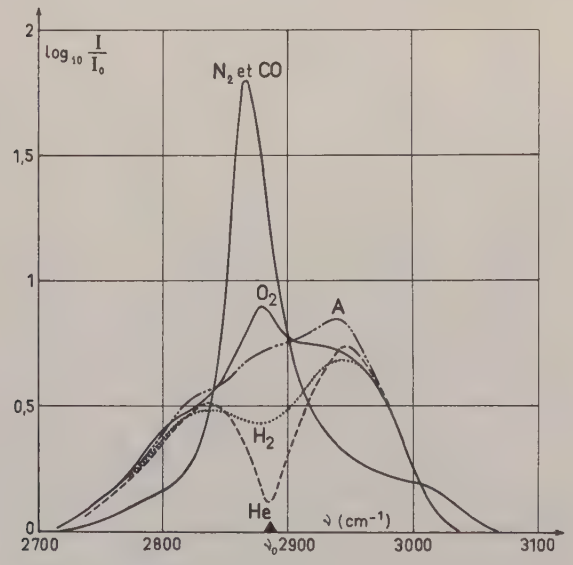

Fig. 15. — Etude comparative de l'action de He, H_2, A, O_2, N_2 et CO sur ClH (solution gazeuse, forte densité du perturbateur).
ClH : ≃ 0,5 Am Perturbateur : 400 Am
L = 50 mm F = 5 cm^{-1} t = — 80 °C

3°) *Sur la figure 16,* les perturbateurs sont à l'état liquide (— 160 °C). Nous n'avons pas pu liquéfier H_2 et He, aux températures de liquéfaction desquels d'ailleurs la tension de vapeur de ClH et sa solubilité auraient été très vraisemblablement trop faibles. On voit ici que la branche Q obtenue avec O_2 devient très intense et dépasse de loin en intensité celle obtenue avec l'argon. Cependant, la largeur est plus

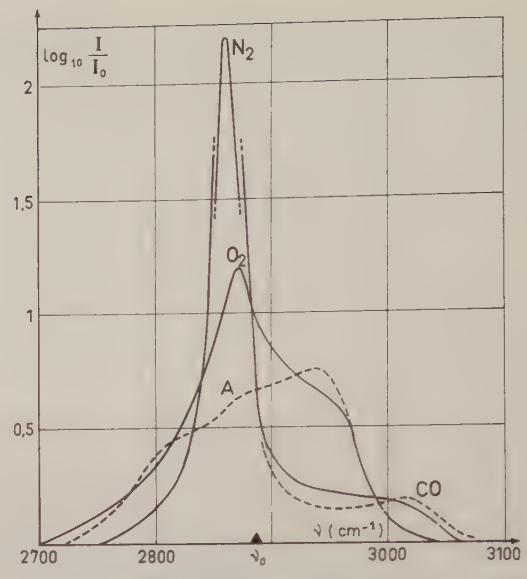

Fig. 16. — Etude comparative de l'action de A, O_2, N_2 et CO sur ClH (solution liquide)
ClH : ≃ 0,5 Am L = 50 mm F = 5 cm^{-1} t = — 160 °C
La bande obtenue avec CO est très proche de celle obtenue avec N_2 sauf vers la branche R qui seule est figurée (en tirets)

importante que dans le cas de N_2. Le spectre obtenu avec O_2 liquide nous rappelle beaucoup ceux obtenus par M. L. Josien et Coll. [86] avec les solvants non polaires (par exemple CCl_4).

4°) *Sur la figure 17,* les perturbateurs sont à l'état solide : — 195 °C (nous n'avons pas pu solidifier O_2). Elle nous donne une idée des déplacements possibles des fréquences, quand il y a dissolution ou pas. Pour le couple ClH-N_2, le déplacement est de l'ordre de 30 cm^{-1}. Mais, pour le couple ClH-ClH (précipitation), il atteint 110 cm^{-1} minimum. Avec CO [1], le déplacement est à mi-chemin entre ces deux cas (76 cm^{-1}). Nous voyons qu'on retrouve aussi avec CO une bande satellite à 3 025 cm^{-1}, à la même fréquence qu'avec N_2. Cette bande n'existe pas dans CO liquide pur.

5. — Influence de la nature de la molécule active. Etude comparative des trois molécules ClH, BrH, CO

Tous nos résultats, jusqu'ici, ne concernent que la molécule active ClH. Nous allons maintenant étudier l'influence de la nature de la molécule active, sous forme d'une étude comparative des perturbations spectrales des trois molécules actives ClH, BrH, CO, obtenues, avec une même molécule perturbatrice, dans des conditions expérimentales équivalentes (den-

(1) Pour essayer de solidifier CO à — 195 °C, nous avons comprimé le mélange ClH + CO liq, non pas par CO lui-même, à cause du danger, mais par N_2 à 1 500 kg/cm^2. Nous n'avons pas obtenu, dans ces conditions, une solidification franche avec ménisque de séparation. Aussi, ne sommes-nous pas sûrs que la solidification ait eu lieu réellement. Nous savons seulement que l'état atteint était assez proche de l'état solide, d'après la finesse de la branche Q.

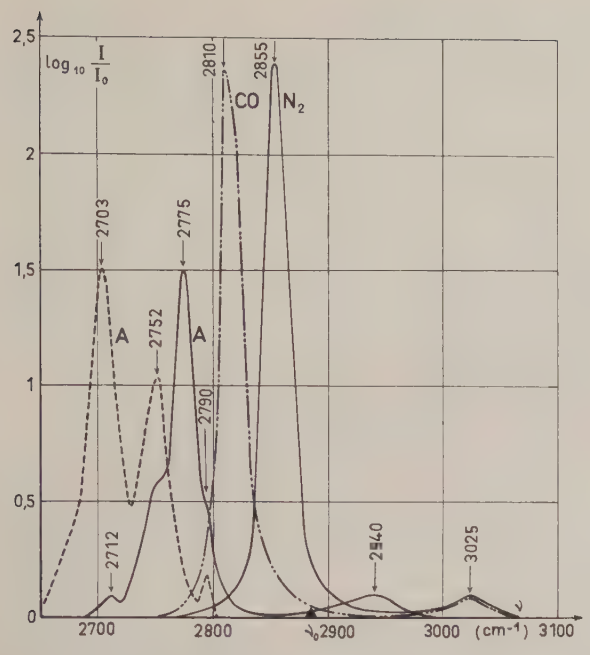

Fig. 17. — Etude comparative
de l'action de A, N_2 et CO sur ClH (solution solide)
Pression de solidification : 1 500 kg/cm².
L = 50 mm F = 5 cm⁻¹ t = — 195 °C.
Les deux courbes relatives à l'argon solide correspondent aux cas où la solidification à eu lieu au-dessus ou au-dessous du point de transformation de ClH.

sité et température). Nous choisirons les deux perturbateurs les plus intéressants, N_2 et A.

La molécule active FH n'est pas introduite dans la comparaison, car elle n'a pas pu être étudiée à basse température. Nous avons constaté que la polymérisation est presque complète dès — 20 °C (voir aussi Safari [138, 139]).

1°) *La figure 18* correspond au perturbateur N_2. On voit que l'apparition de la branche Q existe aussi

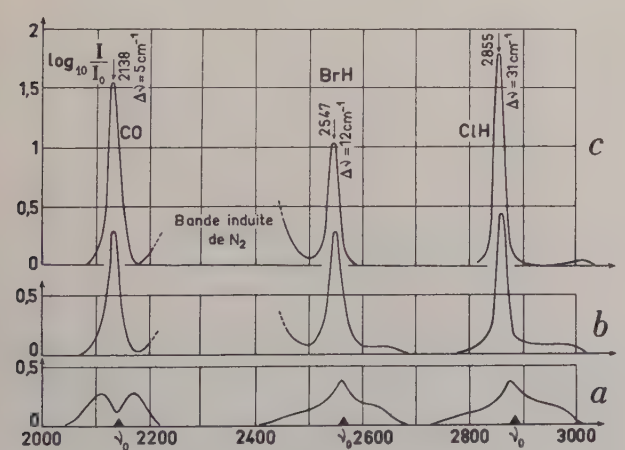

Fig. 18. — Etude comparative
des trois molécules actives CO, BrH et ClH en solution dans N_2 gazeux, liquide et solide.
a) N_2 gazeux, ≅ 150 Am. *b*) N_2 liquide. *c*) N_2 solide.

bien avec CO qu'avec ClH et BrH. Seulement, son apparition n'a lieu que très tardivement pour CO, à des densités très élevées de perturbateur. Mais CO rattrape assez vite ce retard et, malgré son moment dipolaire dix fois plus faible que celui de ClH, cette molécule atteint dans N_2 solide le même degré de perturbation qu'avec ClH à savoir : présence d'une branche Q très intense et fine et disparition complète des branches P et R.

Cependant, le déplacement de la fréquence de la branche Q est très faible avec CO : dans N_2 solide, $\Delta\nu = 5\ cm^{-1}$, alors que pour BrH, $\Delta\nu = 12\ cm^{-1}$ et pour ClH, $\Delta\nu = 31\ cm^{-1}$.

Avec BrH, il y a précipitation partielle au passage du point de transformation (— 184 °C), mais le spectre de ces précipités est caché par la bande induite très intense de N_2 (pour les spectres de BrH pur, voir Hornig [137] et Zunino [140]).

Nous aurions voulu vérifier si l'on retrouve avec CO et BrH cette raie satellite observée avec ClH à 3 025 cm^{-1} (voir fig. 12). Malheureusement, dans le cas de CO, elle serait cachée par la bande d'absorption induite de N_2 pur, et, dans le cas de BrH, la précipitation partielle de BrH aurait diminué fortement l'intensité de la bande.

2°) *La figure 19* se rapporte au perturbateur A. On voit ici un renversement de la situation.

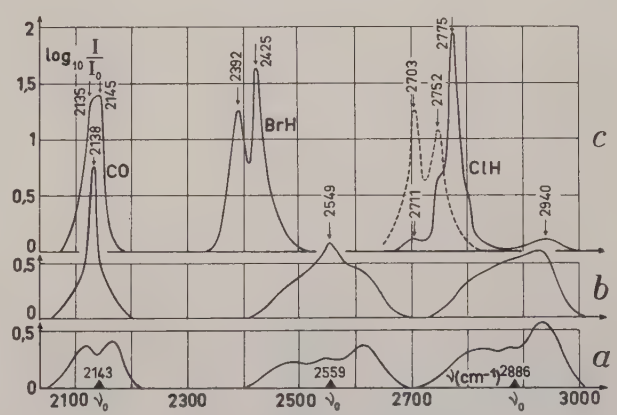

Fig. 19. — Etude comparative
des trois molécules actives CO, BrH et ClH en solution dans A gazeux, liquide et solide.
a) A gazeux, ≅ 150 Am. *b*) A liquide. *c*) A solide.

Dans l'argon liquide, on obtient avec CO une branche Q très intense qui dépasse de très loin celle obtenue avec ClH. Mais, comme avec N_2, son apparition n'est complète qu'à très hautes densités et, aux faibles densités, elle accuse toujours un retard par rapport à BrH et ClH. Ce fait est remarquable et notons que Coulon, qui n'avait pas opéré à basse température, n'a jamais observé de branche Q dans le cas de CO, ni avec N_2, ni avec A.

Dans l'argon solide, nous savons déjà que ClH précipite lors du passage du point de transformation (— 175 °C). Nous observons que BrH aussi précipite

au passage de son point de transformation (— 184 °C) et peut être même avant, dès qu'il y a formation d'argon solide. On retrouve alors les deux maxima à 2 404 et 2 438 ± 4 cm^{-1} mentionnés par Hornig [137] et qui correspondent à BrH orthorhombique. Pour BrH_α, on n'a jamais mentionné deux types de spectres comme pour ClH_α. Effectivement, dans notre étude, que la précipitation ait eu lieu avant ou après la solidification, nous observons toujours un seul type de spectre (bande double). Notons cependant, l'existence, comme pour ClH, d'une raie satellite à 2 470 cm^{-1} que Hornig n'a pas mentionnée et, qui, d'ailleurs, n'existe que durant la période transitoire où le profil évolue. Quand à CO, nous ignorons si cette molécule présente un point de transformation aux environs de — 190 °C; cependant, en solution dans l'argon, elle semble précipiter aux environs de cette température, mais cette précipitation est moins nette : on observe, lors de la solidification de l'argon, un brusque élargissement vers les grandes fréquences de la branche Q. Tout se passe comme s'il existait une deuxième composante intense qui apparaît du côté haute fréquence de la branche Q. Il semble donc que ce phénomène est général : *dans l'argon solide, il y a précipitation des molécules actives avec, comme conséquence, la séparation de la branche Q en plusieurs composantes plus ou moins déplacées vers le rouge ou vers le bleu par rapport à ν_0 du gaz.* Avec CO, ces composantes sont mal résolues à cause du faible écart des fréquences respectives. Nous nous contentons ici de cette description sommaire, en attendant une étude plus détaillée de ce phénomène certainement très intéressant, mais en dehors de notre sujet, et que nous ne sommes pas encore en mesure d'expliquer d'une façon définitive.

B. — Largeur et surface de bande

C'est dans cette section que la précision de nos mesures laisse le plus à désirer. D'abord, la précision dans la mesure de l'intensité de bande, basée sur l'intégration de la surface de bande, est une des grandes difficultés rencontrées en spectroscopie. La meilleure précision qu'on puisse espérer atteindre, est de l'ordre de quelques centièmes et, en général, elle est bien plus faible (20 %). A titre d'exemple, nous donnons ici les différentes valeurs de l'intensité de la bande fondamentale de ClH, communiquées par divers auteurs (exprimée en cm^{-2} atm^{-1}) à 300° K. Bourgin : 156 [141, 142]; Penner et Weber : 160 [143]; Benedict, Herman, Moore et Silverman : 130 [144]. Penner et Weber donne, comme précision de la mesure ± 30, c'est-à-dire 20 %.

En plus, nous travaillons dans des conditions très défavorables, notamment à cause de la basse température où la stabilité est bien plus difficile à maintenir qu'à la température ambiante. L'adsorption, aussi, est importante à basse température et fausse certainement nos données relatives aux faibles densités. En attendant donc de pouvoir remédier à toutes ces causes d'erreur par un appareillage mieux adapté, nous nous contentons de ne donner ici que des résultats concernant la molécule ClH. A basse température, seuls les résultats sur ClH + N_2 sont donnés, où la variation de la surface de bande est assez grande pour que les imprécisions ne rendent pas la mesure illusoire.

D'autre part, nos mesures de la largeur de bande (il s'agit de la demi-largeur apparente) ne concernent que la branche Q. Cette mesure, assez précise à basse température, l'est bien moins à haute température, à cause de l'empiètement des branches P et R.

1. — *Courbes en fonction de la densité, à température constante*

1°) *Variation de la largeur de bande. — Sur la figure 20a,* cette variation en fonction de la densité de N_2 à — 95 °C est linéaire. Nous n'avons que très peu de points, mais la plupart de ces points sont assez précis, car ils correspondent à des hautes densités où les branches P et R sont très faibles et ne nous gênent plus. Il est frappant que ces points s'alignent parfaitement sur une droite parallèle à l'axe des densités : la largeur de la branche Q est constante. Mais, cette loi de variation ne semble concerner que N_2 à basse température, car nous avons déjà remarqué, qu'avec A, la branche Q paraît s'élargir très rapidement avec la pression. Même pour N_2 à + 20 °C, la branche Q s'élargit aux hautes densités (400 Am). Cependant, il nous est impossible de dire si c'est bien la branche Q qui s'élargit, ou plutôt les branches P et R. Toute mesure de largeur de la branche Q est illusoire à partir et au-dessus de 0 °C.

2°) *Variation de la surface de la bande. — Sur la figure 20* b, les droites correspondant à He, H_2, A

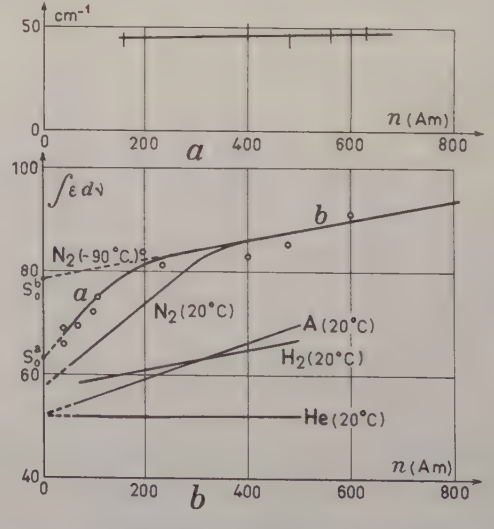

Fig. 20. — Effet de la densité à température constante.
a) Demi-largeur apparente de la branche Q (ClH + N_2, — 95 °C).
b) Surface de bande (ClH) (en cm^{-2} atm^{-1}).

sont relatives à la température ambiante, où la précision est meilleure qu'à basse température. Pour N_2, nous présentons des résultats correspondant à deux températures : + 20 et — 90 °C. A + 20 °C, les points s'alignent à peu près sur une droite. Nos valeurs ici concordent assez bien avec celles de Coulon. Mais, à — 90 °C, nous voyons que la loi de variation est plus complexe. Jusqu'à environ 200 Am, lorsque la transformation de la bande de vibration-rotation en une bande de vibration pure est encore en cours (densité N_2 < densité saturante), la courbe semble être approximativement linéaire (droite *a*), avec une pente relativement forte D_a. Au-dessus de cette densité saturante (transformation stoppée), la pente diminue et la courbe tend vers une asymptote (droite *b*), de pente nettement plus faible D_b. Si l'on extrapole les deux droites *a* et *b* pour obtenir les intensités de bande non perturbées, on voit ainsi apparaître deux intensités non perturbées : l'une, S_0^a correspond à la bande de rotation-vibration de la molécule ClH et l'autre S_0^b correspond à la branche Q. La signification de ces grandeurs sera discutée plus loin dans la partie théorique.

2. — *Courbes en fonction de la température, à densités constantes*

Tous nos résultats présentés dans ce paragraphe correspondent uniquement au mélange ClH + N_2 (0,4 Am ClH + 420 Am N_2) (voir figure 8).

1°) *Largeur de la branche Q* (fig. 21). — La loi de variation semble être parabolique à basse température. Mais, entre 120 et 300 °K, les points s'alignent approximativement le long d'une droite. Nous devons noter que la précision est très médiocre à partir de

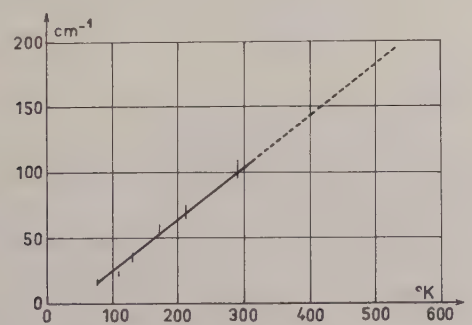

Fig. 21. — Effet de la température, à densités constantes, sur le mélange ClH + N_2.
Demi-largeur apparente de la branche Q.
ClH : 0,4 Am. N_2 : 420 Am. L = 50 mm. F = 5 cm^{-1}.

200 °K, à cause des branches P et R. Mais, même avec cette imprécision, on est à peu près sûr qu'à 500 °K, la largeur de la branche atteindrait au minimum 150 cm^{-1}. Ce fait est remarquable : la branche Q a ainsi une largeur indépendante de la densité, mais fortement dépendante de la température. Sa largeur est loin d'être proportionnelle à $T^{1/2}$, mais varie bien plus vite.

2°) *Surface de la bande entière.* — La figure 22 *a* montre que la loi n'est pas linéaire. A 130 °K, la surface a augmenté de 30 % par rapport à celle à 500 °K.

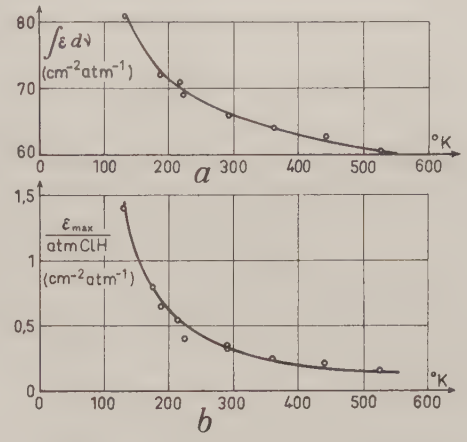

Fig. 22. — Effet de la température, à densités constantes, sur le mélange ClH + N_2.
ClH : 0,4 Am. N_2 : 420 Am. L = 50 mm. F = 5 cm^{-1}.
a) Surface de la bande totale. *b*) Hauteur de la branche Q.

3°) *Intensité de la branche Q.* — Pour la discussion théorique, nous avons besoin de connaître (ne serait-ce que son ordre de grandeur) la variation de l'intensité de la branche Q seule, déduction faite des branches P et R. La difficulté vient de ce que les branches P et R empiètent sur la branche Q et que, surtout à haute température, on n'observe plus de maximum central (il ne faudrait pas en conclure que

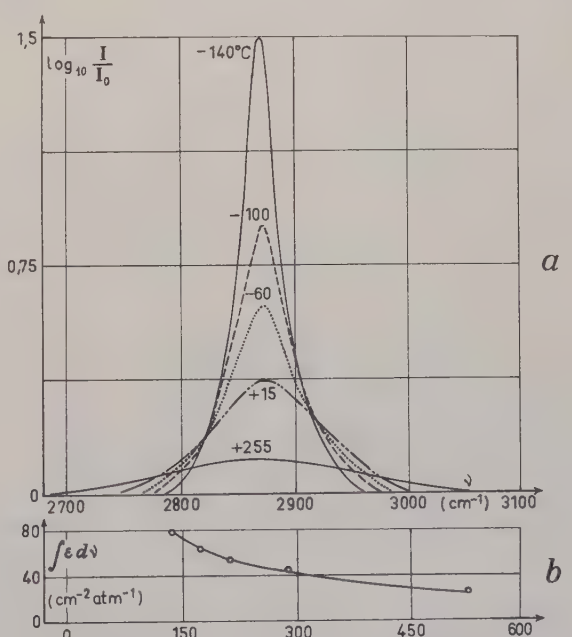

Fig. 23. — Effet de la température, à densités constantes, sur la branche Q isolée des branches P et R (mélange ClH + N_2).
ClH : 0,4 Am. N_2 : 420 Am. L = 50 mm. F = 5 cm^{-1}.
a) Profil de bande. *b*) Surface de bande.

la branche Q a disparu, car nous voyons, figure 21, qu'en fait, elle s'est plutôt élargie). Nous cherchons donc, à haute température, à estimer son intensité par extrapolation. Pour cela, nous admettons qu'elle a approximativement un profil symétrique. La figure 21 nous donne sa largeur extrapolée. La figure 22*b*, où nous portons la hauteur de son maximum en fonction de la température absolue, nous donne sa hauteur. Nous avons pu ainsi reconstituer son profil à différentes températures entre 133 et 528 °K (fig. 23*a*). Dans la figure 23*b*, nous portons, toujours en fonction de la température absolue, la surface intégrée de la branche Q. On voit qu'en passant de 528 à 133 °K, sa surface a pratiquement quadruplé. Cependant, la loi de variation n'est pas linéaire; il semble que la branche Q ne disparaîtrait complètement qu'aux très hautes températures où sa forme serait très aplatie.

C. — Déplacement de fréquences

1. — *Déplacement de la branche Q en fonction de la densité, à température constante*

La figure 24 (*a* correspond à ClH et *b* correspond à FH) donne le déplacement du maximum de la branche Q en fonction de la densité de différents perturbateurs (CO, N_2, A, O_2) (H_2 et He ne donnent pas de branche Q).

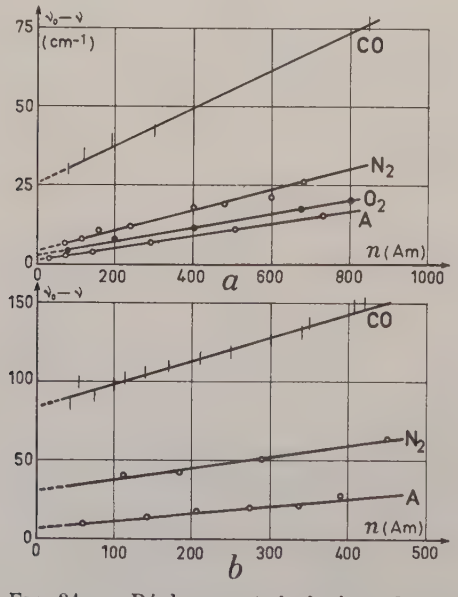

Fig. 24. — Déplacement de la branche Q en fonction de la densité perturbatrice.
a) Molécule active : ClH. *b*) Molécule active : FH.

Aux erreurs de mesure près (2 cm^{-1}), la variation suit une loi linéaire. Si l'on extrapole la droite à la densité zéro de perturbateur, on remarque alors un fait très significatif, analogue à celui que nous avons déjà observé dans la variation de la surface de bande, la fréquence « extrapolée à l'origine » ne coïncide pas avec la fréquence non perturbée ν_0, mais elle est déjà déplacée vers les faibles fréquences. Il apparaît aussi que la fréquence « non perturbée » de la branche Q (non perturbée, car elle correspond à la densité zéro du perturbateur) est inférieure à la fréquence ν_0 non perturbée de la bande de rotation-vibration.

Ce « déplacement à l'origine » dépend à la fois du perturbateur et la molécule active. En général, faible avec A, Xe, Kr, il atteint 25 et 80 cm^{-1} avec CO (dans les cas de ClH et FH respectivement) et, dans ces cas, aucun doute n'est possible sur cet effet très significatif.

2. — *Déplacement de la branche Q en fonction de la température à densité constante*

Ce déplacement est très faible et difficile à mesurer aux hautes températures, à cause de l'élargissement et de la diminution de l'intensité de la branche Q. La figure 25 qui correspond au mélange ClH + N_2 (0,4 Am ClH + 420 Am N_2) (voir fig. 8) donne ce déplacement en fonction de la température absolue. La loi de variation est pratiquement linéaire.

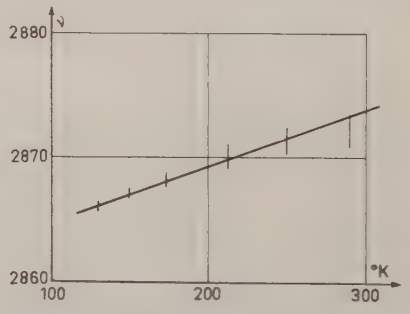

Fig. 25. — Déplacement du maximum de la branche Q en fonction de la température, à densités constantes, du mélange ClH + N_2.
ClH : 0,4 Am. N_2 : 420 Am.

3. — *Déplacement des raies de rotation en fonction de la densité à température constante*

Nous avons déjà signalé que les raies de rotation subissent aussi un déplacement vers les faibles fréquences. Malheureusement, il est difficile de le mesurer pour la double raison suivante :

— ou bien ces raies sont peu élargies, la mesure est alors possible jusqu'aux fortes densités, mais le déplacement est faible et tombe dans la limite d'erreur de nos mesures;

— ou bien le déplacement est important et mesurable, mais les raies de rotation s'élargissent trop vite et les mesures sont impossibles aux hautes densités.

Seul le mélange FH + A a donc pu être étudié avec une précision acceptable, grâce au grand espacement des raies de rotation (environ 40 cm^{-1}).

Notons que Kimel, Hirshfeld et Jaffe [12] ont mesuré ces déplacements dans le cas de ClH perturbé par différentes molécules étrangères (ClH, ClD, CO, A). Ces auteurs, disposant d'une très grande dispersion, ont une bien meilleure précision que nous (0,001

contre 1 ou 2 cm^{-1}). Cependant, ils n'ont travaillé qu'avec de faibles pressions (environ 1 atm) et seulement sur la bande du premier harmonique de ClH [1].

Comme ces auteurs, nous avons remarqué que les raies de rotation se déplacent suivant une loi linéaire.

Sur la figure 26*a*, nous avons donc porté en ordonnée les coefficients de déplacement (pentes des droites) des différentes raies de rotation (et aussi celle de la branche Q) et en abscisse, les nombres J correspondants : les nombres J négatifs correspondent à la branche P.

Nous voyons que presque toutes les raies de rotation ont à peu près le même coefficient que la branche Q. Seules, R(0) et P(1) se déplacent d'une façon anormale : R(0) ne se déplace pratiquement pas tandis que P(1) se déplace plus vite que toutes les autres. Notons que ces deux raies, très facilement perturbées, disparaissent très rapidement.

Sur la figure 26*b*, nous avons reporté les observations de la référence [12] sur le premier harmonique de ClH perturbé par A. On peut remarquer la différence de pente de la raie P(1) sur les deux figures.

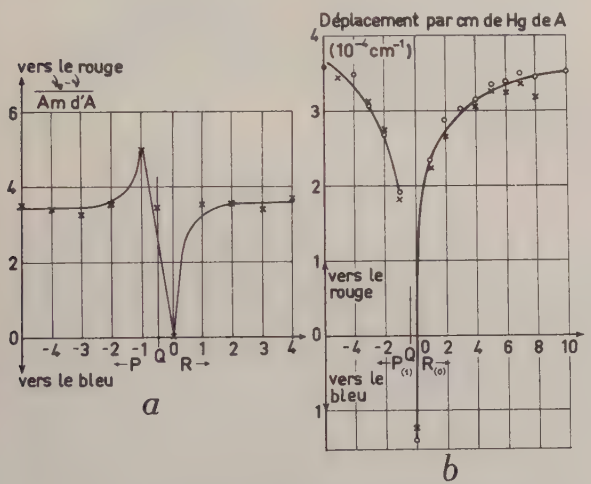

Fig. 26. — Déplacement des raies de rotation en fonction de la densité perturbatrice, à température constante.

a) Mélange FH + A (nos résultats).
b) Résultats de Kimel, Hirschfeld et Jaffe. Mélange ClH + A (1er harmonique 2-0).
O ClH^{35} × ClH^{37}

ÉTUDE THÉORIQUE

I. — NOUVEAU MODELE D'INTERACTION

Nous allons maintenant essayer d'expliquer toutes ces observations expérimentales qui peuvent se résumer en ces quatre points essentiels :

(1) Kuipers G. A. [145] a étudié aussi, avec une grande dispersion, les déplacements des raies de rotation de la molécule FH, mais perturbée par elle-même seulement.

a) effet de la densité sur le profil de bande : disparition des structures de rotation (branches P et R) et apparition de la branche Q;

b) effet de la température sur le profil de la bande : disparition presque complète, à haute température, de la branche Q et réapparition des branches P et R;

c) variation très forte en fonction de la densité de la surface de bande totale (environ 50 % à 400 Am) et « écart à l'origine » des intensités de bande entre la branche Q et la bande de rotation-vibration;

d) déplacement de la branche Q en fonction de la densité perturbatrice et « déplacement à l'origine » de cette branche Q par rapport à la bande de rotation-vibration.

Nous avons vu que la théorie de Galatry [95, 96, 146 à 148] et celle de Turrell [118, 119] pourrait expliquer d'une façon qualitative et assez satisfaisante le premier point (variation du profil de bande). Mais en ce qui concerne le reste, elles rencontrent toutes deux de grandes difficultés :

a) la température n'entre en jeu dans ces théories que par le facteur de Boltzmann et dans ce cas ne pourrait introduire qu'une variation de l'intensité de la branche Q de l'ordre de 30 à 40 % au maximum, alors que la variation observée dans l'intervalle de température étudiée a été de 400 %;

b) la variation expérimentale de l'intensité de bande en fonction de la densité et à température constante est dix fois plus fortes que celle prévue par ces théories;

c) en plus, ne se basant pas sur un effet de couplage, ces théories ne peuvent expliquer « l'écart à l'origine » de la branche Q par rapport à la bande de vibration-rotation en ce qui concerne l'intensité de bande et la fréquence de vibration.

Il apparaît donc que ces deux théories, bien qu'elles donnent satisfaction sur certains points, ne peuvent être considérées comme suffisantes. Nous étions amenés ainsi à orienter notre attention vers la recherche d'un autre mécanisme d'interaction qui dépendrait essentiellement de la température, c'est-à-dire de l'énergie cinétique des molécules.

Ce nouveau modèle d'interaction que nous allons exposer se base sur un double mécanisme.

a) D'une part, dans un mélange gazeux il peut se produire un couplage entre une molécule active et une molécule perturbatrice, couplage dû uniquement aux forces de Van der Waals et que nous appelons effet d'orbitation [149 à 152]. Ce couplage est essentiellement dépendant de la température et ne peut se produire que si l'énergie cinétique des molécules ne dépasse pas une certaine limite. Il a été étudié du point de vue cinématique pure par Stogryn et Hirschfelder [151].

b) D'autre part, à la suite de ce couplage, un effet d'alignement des axes moléculaires des deux partenaires (blocage de la rotation libre qui se transforme en libration) pourrait se produire si le potentiel d'interaction existant entre les deux partenaires pré-

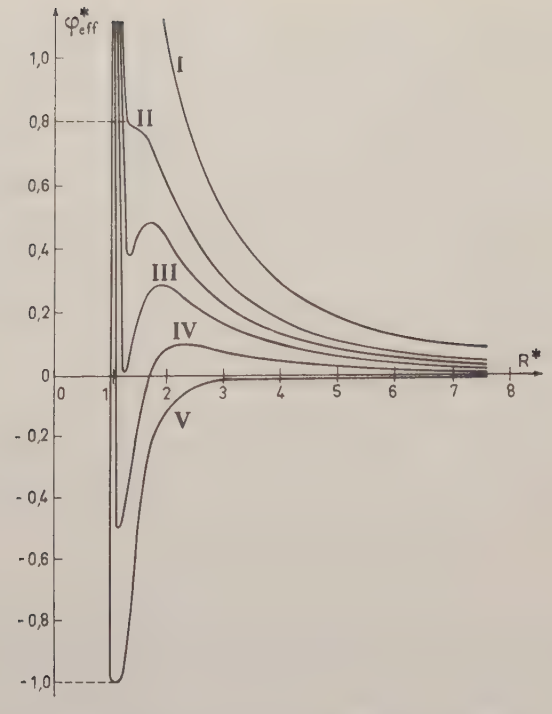

Fig. 27. — Variation du potentiel effectif en fonction de la distance intermoléculaire réduite pour différentes valeurs du paramètre réduit L* (d'après Stogryn et Hirschfelder).

I) $\frac{L}{\varepsilon\sigma^3} = 4.$ II) $\frac{L}{\varepsilon\sigma^2} = 2{,}4624.$ III) $\frac{L}{\varepsilon\sigma^2} = 1{,}3261$

IV) $\frac{L}{\varepsilon\sigma^2} = 0{,}643\,55$ V) $\frac{L}{\varepsilon\sigma^2} = 0\,.$

sente des puits suffisamment profonds par rapport aux énergies rotationnelles des deux molécules.

La perturbation dépend donc, d'une part, du nombre de couples orbitants existant dans le mélange et, d'autre part, de l'intensité de l'interaction intermoléculaire existant dans le couple considéré ainsi que des constantes rotationnelles des partenaires (énergie).

Nous étudierons séparément ces deux mécanismes. Nous montrerons qu'il est possible de calculer d'une façon approchée le nombre de ces couples orbitants si l'on connaît la température et la pression du mélange. Par ailleurs, nous donnerons des formules qui permettront, étant donné un couple bien déterminé ainsi que leur énergie rotationnelle, de calculer la profondeur des puits de blocage (potentiel d'orientation) et de prévoir ainsi s'il peut y avoir ou non alignement des partenaires.

A. — **Effet d'orbitation** [151, 152]

Soit un choc binaire hétérogène entre une molécule active 1 et une molécule perturbatrice 2. Aux concentrations où nous opérons ($< 1\ \%$), les chocs entre deux molécules actives sont négligeables. En raisonnant sur le mouvement relatif, il nous est loisible de supposer que la molécule 1 est fixe et que la molécule 2 s'en approche avec une vitesse (relative) v. Soient m_1 et m_2 les masses moléculaires (désormais l'indice 1 se rapportera à la molécule active et l'indice 2, à la molécule perturbatrice).

Si les deux molécules sont sans interaction l'une sur l'autre, la trajectoire sera une droite. En réalité, il existe entre elles, un potentiel d'interaction $\Phi(R, \theta_1, \theta_2)$, fonction de la distance intermoléculaire R et des angles θ_1, θ_2 que fait l'axe internucléaire de chaque molécule avec l'axe intermoléculaire (voir système de coordonnées fig. 28). L'action de ce potentiel se traduit, d'une part, par une force radiale qui fait dévier la trajectoire de la molécule 2 (forces attractives à grandes distances et répulsives à faibles distances) (puits de potentiel radial) et, d'autre part, par un couple de force qui tend à orienter les axes des deux partenaires dans une direction privilégiée (puits de potentiel d'orientation).

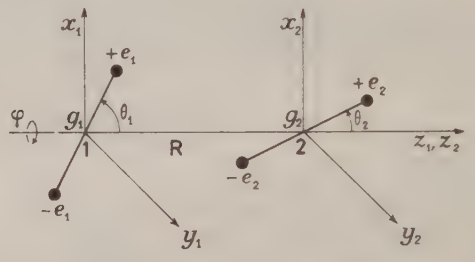

Fig. 28. — Système de coordonnées.

1. — *Potentiel radial effectif* [151]

Supposons d'abord que le potentiel ne dépende pas de l'orientation des molécules et que la partie purement radiale puisse être représentée par la fonction 6-12 de Lennard-Jones :

$$\varphi(R) = 4\varepsilon\left(\frac{\sigma^{12}}{R^{12}} - \frac{\sigma^6}{R^6}\right), \qquad (1)$$

où ε est la profondeur du puits de potentiel et σ, le rayon de choc pour lequel $\varphi = 0$.

A grande distance, l'action de ce potentiel est négligeable et la trajectoire reste rectiligne, mais, à partir des distances de l'ordre de 10 Å, les forces attractives deviennent importantes et incurvent la trajectoire de la molécule 2. De cette incurvation, apparaît une force centrifuge qui réagit sur les forces attractives, créant une barrière de potentiel du côté grande distance. De l'action conjuguée de ces deux forces peut donc résulter, dans certaines conditions, le phénomène d'orbitation où les deux partenaires tournent l'une autour de l'autre pendant un certain temps.

Du point de vue cinématique pure, le problème peut se réduire à un problème à une dimension d'une particule de masse réduite :

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

d'énergie cinétique :

$$K = \frac{1}{2} M v^2$$

et se mouvant sous l'action d'un potentiel :

$$\varphi_{eff} = \varphi(R) + \frac{M v^2 b^2}{R^2} \equiv \varphi(R) + \frac{L}{R^2}, \qquad (2)$$

en posant :

$$L = K b^2 = \frac{\mathfrak{M}^2}{2M}.$$

b = paramètre d'impact classique, c'est-à-dire la distance de plus courte approche si la trajectoire est rectiligne ;

$\mathfrak{M} = Mvb$ = moment angulaire de la particule.

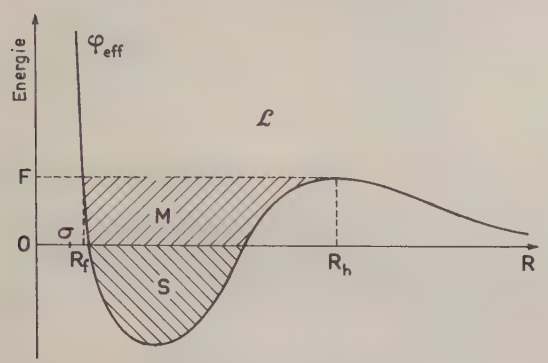

Fig. 29. — Potentiel effectif.

L'équation 2 représente une famille de courbes dont la forme dépend du paramètre L (fig. 27, en coordonnées réduites). On voit que si le paramètre réduit : $\frac{L}{\varepsilon \sigma^2} < 2{,}4624$, les courbes présentent un puits entre deux barrières de potentiel. Dans ce cas, on peut distinguer trois sortes de couples, selon leur état de vitesse, correspondant sur le graphique à trois zones définies par la courbe φ_{eff} (fig. 29).

— La zone S correspond aux couples stables dont l'énergie totale est moindre que l'énergie des molécules séparées. Elles sont donc liées d'une façon stable et seul un choc avec une troisième molécule, apportant une énergie suffisante de l'extérieur, peut les séparer.

— La zone M correspond aux couples métastables où les partenaires sont liés, mais dont l'énergie totale est supérieure à celle des molécules séparées. Classiquement, ces couples sont encore stables, mais une dissociation spontanée est possible par l'effet tunnel.

— La zone $\mathcal{L}$, constituée par le reste de la surface limitée par la courbe φ_{eff}, correspond aux couples non liés dont nous avons parlé plus haut : les deux partenaires entrent en collision avec une grande énergie, puis les forces répulsives les séparent aussitôt. La distance d'approche est, dans ce cas, la plus courte des trois, mais la durée du choc est la plus brève.

D'après la forme des courbes φ_{eff}, il est possible de définir une valeur critique du paramètre L au-dessus de laquelle, il n'y a plus de puits de potentiel :

$$L_c = 2{,}4624, \quad K_c = 0{,}8\,\varepsilon, \quad b_c = \left(\frac{L_c}{K_c}\right)^{1/2} = 1.754\,41\ \sigma. \qquad (3)$$

Pour $L > L_c$, φ_{eff} est une fonction monotone : il n'y a pas de forces attractives efficaces.

Pour $L < L_c$, le minimum du puits de potentiel varie entre $-\varepsilon$ et $0{,}8\,\varepsilon$, et le maximum de la barrière, entre 0 et $0{,}8\,\varepsilon$.

On sait que, lorsqu'il y a orbitation, la plus courte distance d'approche R_m vérifie la double illégalité : $R_f < R_m < R_h$ (voir fig. 29). Malheureusement, il est impossible de la calculer car, dans les conditions d'orbitation, la formule habituelle :

$$b^2 = R_m^2 \left(1 - \frac{\varphi(R_m)}{K}\right) \qquad (4)$$

présente justement une discontinuité [151, 153].

2. — *Application du calcul de Stogryn et Hirschfelder à nos cas de mélanges gazeux binaires. Fraction de molécules actives orbitantes*

Stogryn et Hirschfelder ont démontré que le deuxième coefficient du viriel d'un gaz obéissant à un potentiel contenant un terme attractif en R^{-n}, avec $n \geqslant 3$, peut être écrit sous forme d'une somme de trois termes :

$$B = B_s + B_m + B_l. \qquad (5)$$

Chacun de ces trois termes représente la contribution de chaque espèce de couples : stable, métastable, et libre. Ces auteurs ont effectué le calcul pour plusieurs types de potentiel, en particulier, le potentiel 6-12 de Lennard-Jones et des tables donnent les valeurs réduites de ces différents B^* en fonction de la température réduite T^* (pour le potentiel Lennard-Jones, voir tableau I).

A partir de ces valeurs, on peut calculer la fraction molaire X_2 des couples orbitants correspondant à une température donnée, par les formules suivantes :

$$\begin{cases} X_{2s} = -b_0 B_s^* \dfrac{\mathfrak{N}}{V}, \\ X_{2m} = -b_0 B_m^* \dfrac{\mathfrak{N}}{V}, \\ X_{2l} = -b_0 B_l^* \dfrac{\mathfrak{N}}{V}, \end{cases} \qquad (6)$$

avec :

b_0 = covolume et $\mathfrak{N}$ = nombre total de moles de molécules simples présentes dans V.

Il s'agit maintenant d'appliquer les résultats de Stogryn et Hirschfelder, correspondant à un gaz pur où il n'y a qu'une seule espèce de couples orbitants (couples homogènes), à nos mélanges binaires, où

TABLEAU I

Participation des différents types de chocs moléculaires dans l'évaluation de B★

T*	$B_b^★$	$B_m^★$	$B_r^★$	B★
0,4	— 10,737	— 1,142 8	— 1,919	— 13,798 8
0,5	— 6,326 00	— 0,875 68	— 1,518 53	— 8,720 21
0,6	— 4,267 18	— 0,699 15	— 1,231 64	— 6,197 97
0,7	— 3,121 40	— 0,575 12	— 1,013 52	— 4,710 04
0,8	— 2,409 09	— 0,483 99	— 0,841 15	— 3,734 23
0,9	— 1,931 41	— 0,414 67	— 0,701 03	— 3,047 11
1,0	— 1,592 96	— 0,360 49	— 0,584 63	— 2,538 08
1,25	— 1,072 94	— 0,266 64	— 0,364 20	— 1,703 78
1,50	— 0,784 957	— 0,207 49	— 0,208 43	— 1,200 88
1,75	— 0,606 150	— 0,167 39	— 0,092 40	— 0,865 943
2,00	— 0,486 240	— 0,138 73	— 0,002 66	— 0,627 625
2,50	— 0,338 415	— 0,101 04	+ 0,126 84	— 0,312 613
3,00	— 0,252 803	— 0,077 790	+ 0,215 359	— 0,115 234
4,00	— 0,160 564	— 0,051 296	+ 0,327 277	+ 0,115 417
5,00	— 0,113 376	— 0,037 042	+ 0,393 762	+ 0,243 344
10,00	— 0,039 050	— 0,013 342	+ 0,513 267	+ 0,460 875

(Hirschfelder et Stogryn)

deux espèces de couples orbitants peuvent exister : couples homogènes « perturbateur + perturbateur » et couples hétérogènes « molécule active + perturbateur ». Dans ces mélanges, le nombre total de toutes les paires orbitantes ne nous intéresse pas. Nous voulons connaître le nombre total des paires hétérogènes seulement. Nous calculerons donc la fraction F_2^1 des molécules actives 1 qui se trouvent en orbitation, fraction qui se rapporte au nombre total de molécules 1 présentes dans le mélange et non pas au nombre total de molécules 1 et 2 comme les facteurs molaires X.

On sait que le deuxième coefficient du viriel d'un mélange est donné par [11, p. 153; 154] :

$$B_{mel} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} B_{\alpha\beta}\, \varkappa_\alpha\, \varkappa_\beta\,, \qquad (7)$$

avec :

ν = nombre de composants,

$\varkappa_\alpha$ = fraction molaire de l'espèce α du mélange,

$B_{\alpha\alpha}$ = deuxième coefficient du viriel de la substance pure α,

$B_{\alpha\beta}$ = deuxième coefficient du viriel calculé avec le potentiel d'interaction $\varphi_{\alpha\beta}(R_{\alpha\beta})$ du mélange $\alpha + \beta$.

Appliquée au mélange binaire 1-2, (7) donne :

$$B_{mel} = B_{11}\,\varkappa_1^2 + 2B_{12}\,\varkappa_1\,\varkappa_2 + B_{22}\,\varkappa_2^2\,. \qquad (8)$$

D'où la partie $B_{\text{hétérogène}}$ du coefficient, correspondant aux couples hétérogènes :

$$B_{\text{hétérogène}} = 2B_{12}\frac{n_1}{n}\cdot\frac{n_2}{n}, \qquad (9)$$

n, n_1, n_2 étant les densités en amagats; $n = n_1 + n_2$.

De là, on tire la fraction X_2^1 des molécules 1 en orbitation :

$$X_2^1 = -\,2B_{12}\frac{n_1\,n_2}{\overline{V}\,n},$$

avec :

$\overline{V}$ = volume molaire = 22,4 litres. (10)

Comme $n_1 \ll n_2$, on a : $n_2 \# n$, et, par suite :

$$X_2^1 \# -\frac{2B_{12}}{\overline{V}}\,n_1\,. \qquad (11)$$

La fraction X se rapporte au nombre total de moles dans les mélanges. Pour retrouver F_2^1 qui se rapporte seulement aux molécules 1, on écrit :

$$F_2^1 = \frac{\text{nombre de 1 en orbitation}}{\text{nombre total de 1 dans le mélange}}$$

$$= X_2^1\,\frac{n}{n_1} = -\,2\,\frac{B_{12}\,n}{\overline{V}}$$

$$\boxed{F_2^1 = -\frac{2}{3}\,\frac{N\pi\sigma_{12}^3}{\overline{V}}\,B_{12}^*\,n} \qquad (12)$$

$B_{12}^* = B_{12s}^* + B_{12m}^*$ et N = nombre d'Avogrado.

La quantité σ_{12} est donnée par la loi de composition :

$$\sigma_{12} = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2)}{2}, \qquad \varepsilon_{12} = (\varepsilon_1\,\varepsilon_2)^{1/2},$$

et B_{12}^* par le tableau 1.

Cette formule montre que le nombre de couples est proportionnel à la densité perturbatrice et dépend essentiellement de la température par l'inter-

TABLEAU II

Fraction F_2^1 des molécules actives orbitantes et densités saturantes théoriques

		BrH (1)		ClH		FH (1)		CO	
		F_2^1 (2) 10^{-3}	n_{st} (Am)	F_2^1 (2) 10^{-3}	n_{st} (Am)	F_2^1 (2) 10^{-3}	n_{st} (Am)	F_2^1 (2) 10^{-3}	n_{st} (Am)
— 150 °C (123 °K).	He	0,97	1 031	0,84	1 190	0,69	1 449	0,38	2 632
	H_2	3,32	301	2,84	352	2,52	397	1,24	806
	A	12	83	10,5	95	9,15	109	4,11	243
	Kr	19,51	51	17,25	58	16,3	61	6,26	160
	Xe	30,78	32	29,07	34	27,3	37	9,49	105
	O_2	12,5	80	11,45	88	10,2	98	4,43	226
	N_2	10,83	93	9,36	107	8,4	119	3,77	265
	CO	11,6	86	10,3	97	9	111	—	—
	CO_2	28,9	35	27,4	36	24,5	41	9,04	111
— 73 °C (200 °K)	He	0,47	2 128	0,41	2 459	0,33	3 030	0,26	3 846
	H_2	1,53	654	1,3	769	1,08	926	0,60	1 667
	A	5,02	200	4,35	230	3,75	267	1,82	549
	Kr	7,59	132	6,8	147	5,98	167	2,75	364
	Xe	11,58	86	10,5	95	9,24	108	4,24	236
	O_2	5,25	190	4,69	213	4,09	244	1,94	515
	N_2	4,56	219	3,98	251	3,5	286	1,71	585
	CO	4,93	203	4,41	227	3,78	265	—	—
	CO_2	11,36	88	10,23	98	8,88	113	4,09	244
+ 27 °C (300 °K)	He	0,25	4 000	0,21	4 762	0,17	5 882	0,09	11 110
	H_2	0,78	1 282	0,68	1 471	0,59	1 695	0,31	3 226
	A	2,48	402	2,23	448	1,95	513	0,98	1 020
	Kr	3,8	263	3,33	300	2,82	355	1,45	690
	Xe	5,63	178	4,99	200	4,41	227	2,10	476
	O_2	2,66	376	2,38	420	2,17	461	1,02	980
	N_2	2,34	427	2,01	497	1,75	571	0,90	1 111
	CO	2,49	402	2,16	463	2,09	478	—	—
	CO_2	5,58	179	4,95	202	4,32	231	2,12	472
+ 250 °C (523 °K)	He	0,1	10 000	0,08	12 500	0,072	13 890	0,07	14 290
	H_2	0,34	2 941	0,30	3 333	0,25	4 000	0,12	8 333
	A	1,03	971	0,924	1 082	0,75	1 333	0,41	2 439
	Kr	1,52	658	1,33	752	1,13	885	0,61	1 639
	Xe	2,25	444	2,02	495	1,722	581	0,92	1 087
	O_2	1,08	926	0,98	1 020	0,82	1 220	0,44	2 273
	N_2	0,97	1 031	0,84	1 190	0,735	1 361	0,38	2 632
	CO	1,04	961	0,91	1 090	0,79	1 266	—	—
	CO_2	2,23	448	2,01	497	1,73	578	0,90	1 111

Couple O_2-O_2 à — 73 °C : $F_2^1 = 2{,}08 \cdot 10^{-3}$, $n_{st} = 481$ Am.
Couple N_2-N_2 à — 73 °C : $F_2^1 = 1{,}53 \cdot 10^{-3}$, $n_{st} = 654$ Am.

(1) Les valeurs relatives aux molécules actives BrH et FH sont douteuses car on ne connaît pas les constantes de Lennard-Jones de ces molécules.
(2) $F^1{}_2$ correspond à une densité perturbatrice unité.

médiaire de B*. Elle explique donc l'effet de la densité ainsi que celle de la température sur la perturbation spectrale.

Tout ce raisonnement se base essentiellement sur des chocs binaires et ne s'applique, par conséquent, qu'aux densités moyennes pour lesquelles le deuxième coefficient du viriel suffit. En réalité, les chocs triples doivent diminuer la valeur de F_2^1 . La formule (12) doit donc être considérée comme donnant seulement la limite supérieure de la fraction F_2^1 . Plus la densité n est faible, plus la valeur réelle est proche de cette limite.

3. — *Densité saturante théorique* n_{st}

D'autre part, cette formule n'est définie que dans l'intervalle :

$$0 \leqslant F_2^1 \leqslant 1 ,$$

car il est évident que le nombre de couples orbitants hétérogènes ne peut être supérieur au nombre total de molécules actives. Il existe une valeur de n pour laquelle $F_2^1 = 1$, c'est-à-dire pour laquelle toutes les molécules 1 présentes dans le mélange se trouvent en orbitation :

$$\boxed{n_{st} = -\frac{2}{3}\overline{V}(N\pi\sigma^3 B_{12}^*)^{-1}} \qquad (13)$$

C'est la densité saturante. Au delà de cette densité, la perturbation ne varie plus beaucoup. C'est la saturation de l'effet de la densité. Notons encore que cette densité est purement théorique et ne serait réelle que si les chocs triples sont négligeables. Donc, plus cette densité saturante théorique est élevée, moins elle a de chance d'être réelle.

Elle dépend essentiellement de la température. Mais, pour un couple donné et à une température donnée, elle est indépendante de la concentration en molécule active. Elle est donc caractéristique du couple considéré et donne en quelque sorte une mesure de sa faculté d'orbitation. C'est donc cette densité n_{st} que nous donnons chaque fois que nous voulons chiffrer cette faculté d'orbitation d'un couple. Par commodité du calcul, nous la rapportons toujours à 200 °K (— 73 °C).

4. — *Calculs théoriques*

Sur le tableau II, nous présentons les résultats des calculs concernant les différents couples étudiés. Pour chaque couple, nous calculons la fraction F_2^1 (pour $n = 1$) et la densité n_{st} pour quatre températures différentes : — 100, — 73, + 27 et + 250 °C.

Les constantes de Lennard-Jones nécessaires pour ce calcul sont rassemblées sur le tableau III.

Tableau III

Constantes de Lennard-Jones pour les différents couples étudiés, calculées d'après les lois de combinaison

Perturbateurs	Molécules actives		ClH		BrH (1)		FH (1)		CO	
	ε (10^{-16} erg)	σ (10^{-8} cm)	ε (10^{-16} erg)	σ (10^{-8} cm)	ε (10^{-16} erg)	σ (10^{-8} cm)	ε (10^{-16} erg)	σ (10^{-8} cm)	ε (10^{-16} erg)	σ (10^{-8} cm)
			496	3,30	470	3,7	600	2,6	138	3,76
He	14	2,56	84	2,93	81	3,13	93	2,58	44	3,16
H_2	51	2,93	159	3,11	155	3,3	175	2,76	84	3,34
A	165	3,40	286	3,35	278	3,55	315	3,0	151	3,58
Kr	248	3,6	350	3,45	341	3,65	386	3,1	185	3,68
Xe	310	4,1	392	3,7	382	3,9	431	3,35	207	3,93
O_2	162	3,58	283	3,44	276	3,64	312	3,1	150	3,67
N_2	131	3,70	255	3,50	248	3,7	280	3,15	134	3,73
CO	138	3,76	262	3,53	255	3,73	288	3,18	138	3,76
CO_2	260	4,5	359	3,9	350	4,1	395	3,55	189	4,13

(1) Pour BrH et FH, on ne connaît pas ces constantes. Nous avons adopté des valeurs approchées, évaluées par comparaison avec des données concernant ClH et IH.

Le tableau II montre que l'on peut classer les molécules actives dans l'ordre suivant, d'après leur faculté d'orbitation (correspondant à un même perturbateur et une même température) : BrH, ClH, FH, CO.

Les trois molécules hydracides : BrH, ClH, FH sont très comparables entre elles du point de vue orbitation. CO est de loin la molécule qui entre en orbitation le plus difficilement. Nous montrerons plus loin que la perturbation dépend de cette faculté d'orbitation .C'est ce qui explique qu'avec CO, même à — 73 °C, il a fallu atteindre des densités comparables à celle du liquide pour pouvoir l'observer.

Les neuf perturbateurs étudiés peuvent être clas-

sés dans l'ordre suivant, d'après leur faculté d'orbitation (correspondant à une même molécule active) : Xe, CO_2, Kr, O_2, A, CO, N_2, H_2, He.

Les deux molécules H_2 et He entrent en orbitation très difficilement, tandis que Xe et CO_2 sont les meilleurs à ce point de vue. C'est effectivement ce que nous avons observé. Avec CO_2, nous avons obtenu pour ClH une branche Q extrêmement intense dès 70 Am à la température ambiante, alors qu'avec N_2, il faudrait baisser la température aux environs de — 90 °C, si l'on voulait observer une branche Q équivalente à la même densité perturbatrice.

B. — Effet d'alignement transformant la rotation libre en libration : blocage de la rotation libre

Considérons maintenant uniquement les couples orbitants hétérogènes 1-2, et considérons la partie du potentiel d'interaction qui dépend de l'orientation des molécules :

$$\text{potentiel d'orientation} = \Phi(R, \theta_1, \theta_2).$$

Si l'on trace la courbe de $\Phi(R, \theta_1, \theta_2)$ en fonction de θ_1, en considérant R et θ_2 comme des paramètres fixes, on constate que ces courbes présentent des puits de potentiel dont la profondeur H dépend de R et θ_2.

Au cours de l'orbitation, θ_1 varie donc jusqu'à ce que le point représentatif de la molécule 1 tombe dans un de ces puits. Comme la molécule présente une certaine inertie, le mouvement de rotation, rapide, ne peut être accéléré durant cette chute dans le puits (sauf peut être dans le cas des molécules très légères). La molécule se retrouve donc au fonds du puits avec la même énergie de rotation E_J qu'avant.

a) Si E_J est plus faible que la hauteur H du puits: $E_J < H$, la molécule ne peut sortir du puits. Sa rotation est bloquée, c'est-à-dire son axe aligné sur l'axe intermoléculaire, et la molécule ne peut plus exécuter que des mouvements de libration autour de cet axe pendant un laps de temps égal à la durée de vie du couple orbitant. L'amplitude de libration dépend entre autres, de la largeur et de la profondeur du puits.

b) Si $E_J > H$, le point représentatif de la molécule ressortira du puits et continuera sa course sur l'axe des θ_1. Cependant, il faut distinguer ici deux cas.

1°) Si $H > (E_J - E_{J-1})$, la molécule subit l'action du freinage du puits conformément à la quantification du mouvement, c'est-à-dire qu'elle sortira du puits avec une énergie de rotation inférieure E_{J-1}. Dans ce cas, après la révolution, au prochain passage dans le même puits, le freinage du puits la fera passer encore à un niveau plus bas, car la différence des niveaux d'énergie de rotation diminue. Et ce freinage progressif continuera jusqu'à ce qu'il y ait blocage complet de la rotation libre, c'est-à-dire alignement. Cependant, pour des molécules légères à faible inertie, ce freinage progressif peut ne pas être efficace car, dès la sortie du puits et avant d'y retomber, la molécule peut sauter de nouveau au niveau supérieur.

2°) Si $H < (E_J - E_{J-1})$, le freinage ne peut avoir lieu, à cause de la quantification du mouvement, et il n'y aura jamais alignement. L'orbitation continue mais, dans le couple, la molécule 1 continuera de tourner librement.

Remarques :

1°) Ce que nous disons pour la molécule 1 est aussi valable pour la molécule 2 (dans le cas où celle-ci est diatomique), qui pourrait donc aussi avoir sa rotation libre bloquée, ce qui justifie le fait que nous considérons θ_2 comme un paramètre constant.

2°) Nous emploierons indifféremment le mot « alignement » ou « blocage de la rotation libre ». Il est bien évident que nous entendons par « blocage de la rotation », terme quelque peu impropre ici, non pas un blocage réel de toute rotation, mais un mouvement de libration : l'axe de la molécule active décrivant un cône peu ouvert le long de l'axe intermoléculaire.

C. — Formulation générale du potentiel d'orientation

Il s'agit d'évaluer l'énergie d'interaction existant entre deux systèmes de charges, situés à une distance R l'un de l'autre. Nous admettons ici que chaque système de charges, c'est-à-dire chaque molécule, peut être représenté par un moment dipolaire μ et un moment quadrupolaire Q, ponctuels situés à son centre de gravité de charges. Le système de coordonnées utilisé est représenté figure 28. Ces énergies d'interaction sont de diverses origines et leur existence n'est pas toujours évidente à première vue. Nous allons les passer en revue rapidement.

1. — *Energies de valence*

Si la distance intermoléculaire R est très faible, $R < 2L$ (L : diamètre moléculaire) et que les nuages électroniques commencent à se recouvrir, les forces prédominantes sont dites forces de recouvrement. Leurs origines sont très complexes : interactions coulombiennes, d'échange électronique, etc..., et actuellement très difficiles à chiffrer.

Le calcul de ces forces peut être effectué suivant la méthode de perturbation (premier ordre), mais il est toujours complexe et il faut traiter le problème pour chaque couple considéré, car il n'est pas possible d'introduire les constantes moléculaires pour généraliser le problème.

Heureusement, ces forces à très courts rayons d'action ne nous intéressent pas dans le problème présent, où nous considérons seulement les couples

orbitants. A ces distances d'orbitation, elles sont négligeables et nous admettons qu'elles peuvent être grossièrement représentées par le terme en R^{-12} du potentiel empirique de Lennard-Jones.

2. — *Energies électrostatiques*

Aux grandes distances intermoléculaires, il est possible de développer en série de Taylor le potentiel d'interaction et d'y introduire les constantes moléculaires (μ, Q) pour obtenir une expression de portée générale.

Soit $\mathcal{E}_j$, la $j^{ème}$ charge de la molécule 2, située à la distance $\rho_j(\xi, \eta, \zeta)$ d'une origine liée à cette molécule (son centre de gravité des charges). Cette origine est elle-même à la distance R de l'origine des coordonnées.

Soit e_i, la $i^{ème}$ charge de la molécule 1 située à la distance $r_i(x, y, z)$ de l'origine des coordonnées.

On a :

$$E_e = \sum_j \varepsilon_j \varphi(R + \rho_j), \text{ avec : } \varphi = \sum_i \frac{e_i}{|R - r_i|}. \quad (14)$$

Soit, après développement :

$$\begin{aligned} E_e = &- R^{-3} \sum_{ij} e_i \varepsilon_j (2 z_1 \zeta_i - x_i \theta_i - y_i \eta_i) \\ &- \frac{3}{2} R^{-4} \sum_{ij} e_i \varepsilon_j [z_i \rho_j^2 - z_i r_i^2 + (2 x_i \zeta_j + 2 y_i \xi_j \\ &\quad - 3 z_i \eta_j)(\eta_j - z_i)] \\ &+ \frac{3}{4} R^{-5} \sum_{ij} e_i \varepsilon_j [r_i^2 \rho_j^2 - 5 z_i \rho_j^2 - 5 r_i^2 \zeta_j^2 - 15 z_i^2 \zeta_j^2 \\ &\quad + 2(4 z_i \zeta_j + x_i \xi_j + y_i \eta_j)^2] \\ &+ \ldots \end{aligned} \quad (15)$$

En introduisant les constante moléculaires μ, Q et les angles d'orientation et en se limitant aux termes en R^{-5}, on obtient l'expression bien connue [10, 11] :

$$\begin{aligned} E_e = &- \mu_1 \mu_2 R^{-3} [2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)] \\ &- \frac{3}{4} R^{-4} \{\mu_1 Q_2 [-\cos\theta_1 - 2 \cos\theta_2 \sin\theta_2 \sin\theta_1 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) + 3 \cos^2\theta_2 \cos\theta_1] \\ &\quad - \mu_2 Q_1 [-\cos\theta_2 - 2 \cos\theta_1 \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) + 3 \cos^2\theta_1 \cos\theta_2]\} \\ &+ \frac{3}{16} R^{-5} Q_1 Q_2 \{1 - 5\cos^2\theta_1 - 5\cos^2\theta_2 - 15 \cos^2\theta_1 \cos^2\theta_2 \\ &\quad + 2 [4 \cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)]^2\}. \end{aligned} \quad (16)$$

3. — *Energie d'induction*

Si l'on admet une distribution d'équilibre non rigide des charges, les champs électrostatiques peuvent, dans ce cas, modifier légèrement cette distribution ; il en résultera des moments induits et une énergie d'induction proportionnelle à la polarisabilité α (supposée isotrope) des molécules et aux champs $F_i(R_j)$ créés en j par la molécule i. On a :

$$E_i = -\frac{1}{2} F_1(R_2)\, \alpha_2\, F_1(R_2) - \frac{1}{2} F_2(R_1)\, \alpha_1\, F_2(R_1). \quad (17)$$

On sait que :

$$F_1 = -\text{grad } V(R, \theta, \varphi), \quad (18)$$

V étant le potentiel créé par la molécule 1 en un point de coordonnées (R, θ, φ) :

$$V = \sum_{m=-n}^{+n} \frac{(n - |m|)!}{(n + |m|)!} Q_n^m r^{-(n+1)} P_n^{|m|}(\cos\theta)\, e^{-im\varphi}, \quad (19)$$

avec :

$$Q_n^m = \sum_i (e_i r_i^n) P_n^m(\cos\theta_i)\, e^{im\varphi_i}.$$

P_n^m = polynôme associé de Legendre.

En effectuant le calcul jusqu'aux termes en R^{-8} et en négligeant les termes en $\sin^2\theta$ qui s'annulent dans le cas d'alignement ($\theta = 0$) nous trouvons :

$$\begin{aligned} E_i = &- \frac{1}{2} \alpha_2 \Big[R^{-6} \mu_1^2 (3 \cos^2\theta_1 + 1) \\ &\quad + 6 R^{-7} \mu_1 Q_1 \cos^3\theta_1 \\ &\quad + \frac{9}{16} R^{-8} Q_1^2 (3 \cos^2\theta_1 - 1)^2 \Big] \\ &- \frac{1}{2} \alpha_1 \Big[R^{-6} \mu_2^2 (3 \cos^2\theta_2 + 1) + 6 R^{-7} \mu_2 Q_2 \cos^3\theta_2 \\ &\quad + \frac{9}{16} R^{-8} Q_2^2 (3 \cos^2\theta_2 - 1)^2 \Big]. \end{aligned} \quad (20)$$

Dans la littérature [11] on trouve pour E_i une expression s'arrêtant aux termes en R^{-7} ; nous avons voulu pousser plus loin pour avoir les termes en R^{-8}. En effet, si l'énergie E_i est en général très faible en valeur absolue et souvent négligeable devant les autres, elle peut cependant jouer un rôle important dans les déplacements de fréquence. Comme nous avions trouvé (ainsi que Anderson [155]) que le terme en R^{-7} est très important, nous voulions nous assurer que les termes suivants sont réellement négligeables. Nous verrons plus loin, au chapitre des déplacements de fréquences, que l'on peut, effectivement, s'arrêter aux termes en R^{-7}.

4. — *Energies de dispersion ou de London* [9, 10]

Leur existence échappe totalement tant que l'on emploie la mécanique classique. Elles sont d'origine purement quantique et, de ce fait, il est difficile de leur donner une explication physique. On peut s'en faire une idée grossière en imaginant que, dans un atome, les électrons sont en mouvement autour du noyau. A chaque instant, chaque atome constitue ainsi un dipôle tournant instantané, capable d'induire chez un voisin un moment dipolaire parallèle à lui-même. Ces dipôles instantanés cherchent à se mettre en phase et il en résultera une force d'attraction entre ces deux atomes voisins.

Pour traiter quantiquement le problème, il faut porter dans l'équation de Schrodinger le potentiel d'interaction électrostatique E_e, en plus de l'hamitonien non perturbé H_o :

$$H_o \psi_o = E_o \psi_o \; ; \; (H_o + E_e)\,\psi = E\psi\,, \qquad (21)$$

E_e étant l'énergie d'interaction électrostatique donnée par la formule (16).

a) *Méthode de perturbation.* — Si la perturbation apportée par ce potentiel d'interaction est faible, on peut employer la méthode de perturbation qui donne, en notation familière et en introduisant les forces d'oscillateurs définies par :

$$f_{kk'}^{(x)} = \frac{1}{2L+1} \sum_{mm'} \frac{2M}{3h^2} |X_{kmk'm'}|^2 (E_{k'} - E_k), \quad (22\,a)$$

M = masse électronique.

$$E_{disp} = \frac{3}{2} \frac{e^4}{R^6} \frac{h^4}{M^2} \sum_{k'_1 k'_2} \frac{f(k_1 k'_1)\, f(k_2 k'_2)}{[E(k_1) - E(k'_1)]\,[E(k_2) - E(k'_2)]\,[E(k_1) + E(k_2) - E(k'_1) - E(k'_2)]} \qquad (22\,b)$$

b) Méthode variationnelle. — On voit que la méthode de perturbation cesse d'être valable quand la perturbation devient comparable aux énergies d'ordre zéro ou à leurs différences. Or, c'est le cas, en ce qui concerne les énergies rotationnelles, dont les différences sont très faibles. D'après Margenau [10], pour les distances intermoléculaires inférieures à 7 Å, il faudrait recourir à la méthode variationnelle.

Cette méthode donne :

$$E_{disp} = -12 e^4 M R^{-6} h^{-2} \sum_{ij} \frac{\left(\frac{\mathcal{N}_{ij}}{6}\right)^2}{\frac{\mathcal{D}_{ij}}{6}}, \qquad (23)$$

avec :

$$\begin{cases} \mathcal{N}_{ij} = A_i A'_j + B_i B'_j + 4 C_i C'_j, \\ \mathcal{D}_{ij} = A_i + A'_j + B_i + B'_j + 4 C_i + 4 C'_j. \end{cases} \qquad (23\,a)$$

$$\begin{cases} A_i = (x_{1i}^2)_{00} = \text{moyenne quantique des coordonnées électroniques}, \\ A'_j = (x_{2j}^2)_{00}, \\ B_i = (y_{1i}^2)_{00}, \text{ etc...} \end{cases} \qquad (23\,b)$$

Cette formule est malheureusement difficile à appliquer, même au cas de certaines molécules diatomiques (N_2, CO ...).

c) *Formule de London* [156]. — Pour nos calculs de l'énergie d'orientation, nous nous contentons de la formule établie par London, par la méthode de perturbation, et applicable aux molécules à symétrie axiale :

$$\begin{aligned} \Delta E = -R^{-6} [&(A - B - B' \\ &+ C)(\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) - 2\cos\theta_1 \cos\theta_2)^2 \\ &+ 3(B - C)\cos^2\theta_1 + 3(B' - C)\cos^2\theta_2 \\ &+ (B + B' + 4C)], \end{aligned} \qquad (24)$$

avec :

$$\begin{cases} A = \frac{h}{4} \alpha_{//1} \alpha_{//2} \frac{\nu_{//1} + \nu_{//2}}{\nu_{//1} + \nu_{//2}}, \\ B = \frac{h}{4} \alpha_{//1} \alpha_{\perp 2} \frac{\nu_{//1} \nu_{\perp 2}}{\nu_{//1} + \nu_{\perp 2}}, \\ B' = \frac{h}{4} \alpha_{\perp 1} \alpha_{\perp 2} \frac{\nu_{\perp 1} \nu_{\perp 2}}{\nu_{\perp 1} + \nu_{\perp 2}}, \\ C = \frac{h}{4} \alpha_{\perp 1} \alpha_{//2} \frac{\nu_{\perp 1} \nu_{//2}}{\nu_{\perp 1} + \nu_{//2}}. \end{cases} \qquad (24\,a)$$

En admettant que : $\nu_\perp \neq \nu_{//}$, et en posant :

$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{//} + 2\alpha_\perp), \\ \gamma = \frac{(\alpha_{//} - \alpha_\perp)}{3\alpha}, \end{cases} \qquad (25\,a)$$

on obtient :

$$\Delta E = \frac{1}{R^6} \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{3h}{2} \left\{ \begin{aligned} &-1 + \left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} - \frac{3}{2}\gamma_1 \cos^2\theta_1 - \frac{3}{2}\gamma_2 \cos^2\theta_2 \right) \\ &+ \frac{3}{2}\gamma_1 \gamma_2 (\cos^2\theta_1 + \cos^2\theta_2) \\ &- \frac{3}{2}\gamma_1 \gamma_2 [2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)]^2 \end{aligned} \right\} \qquad (25)$$

Pour pouvoir nous servir des constantes de Lennard-Jones, nous admettons avec Galatry [95] que la partie isotrope des forces de dispersion est représentable par le terme en R^{-6} de Lennard-Jones.

Nous avons donc :

$$\frac{1}{R^6}\,\frac{\nu_1\,\nu_2}{\nu_1+\nu_2}\,\alpha_1\,\alpha_2\,\frac{3h}{2}=4\varepsilon\left(\frac{\sigma}{R}\right)^6. \qquad (26\,a)$$

D'où :

$$\begin{aligned}E_{disp}=&-4\varepsilon\frac{\sigma^6}{R^6}-4\varepsilon\frac{\sigma^6}{R^6}\left\{-\frac{\gamma_1+\gamma_2}{2}+\frac{3}{2}(\gamma_1\cos^2\theta_1+\gamma_2\cos^2\theta_2)\right.\\&\left.-\gamma_1\gamma_2\left[\frac{3}{2}\cos^2\theta_1+\frac{3}{2}\cos^2\theta_2-\frac{3}{2}\Big(2\cos\theta_1\cos\theta_2-\sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi_1-\varphi_2)\Big)^2\right]\right\}\end{aligned} \qquad (26)$$

Remarque. — En employant les constantes de Lennard-Jones, nous introduisons sûrement des erreurs relativement importantes car le potentiel de Lennard-Jones est certainement trop simpliste pour être exact. Hirschfelder [11, p. 966] a montré que le rapport entre les valeurs théoriques de l'énergie de dispersion et celles données par le potentiel de Lennard-Jones oscille entre $\frac{1}{1{,}6}$ et $\frac{1}{2{,}5}$. Les constantes de Lennard-Jones donnent toujours des valeurs trop grandes. Il est possible qu'en réalité les forces de recouvrement décroissent plus vite que R^{-12} à grande distance et que, par suite, les termes attractifs n'aient pas besoin d'être aussi grands.

5. — *Potentiel d'orientation*

En admettant l'additivité des énergies d'interaction, et en séparant le groupe radial et le groupe d'orientation, on obtient[1] (en négligeant les termes en r^{-8}) :

$$E=E_{val}+E_e+E_i+E_{disp}\equiv E_{rad}+E_{or}$$

$$E_{rad}=4\varepsilon_{12}\left[(\sigma_{12}R^{-1})^{12}-(\sigma_{12}R^{-1})^6\right] \qquad (27)$$

$$\begin{aligned}E_{or}=&-\mu_1\mu_2R^{-3}F^{(3)}\\&-\frac{3}{4}\mu_1Q_2R^{-4}F_1^{(4)}+\frac{3}{4}\mu_2Q_1R^{-4}F_2^{(4)}\\&+\frac{3}{16}Q_1Q_2R^{-5}F^{(5)}\\&-\frac{1}{2}\mu_1^2\alpha_2R^{-6}F_1^{(6)}-\frac{1}{2}\mu_2^2\alpha_1R^{-6}F_2^{(6)}\\&-6\,\mu_1Q_1\alpha_2R^{-7}F_1^{(7)}+6\mu_2Q_2\alpha_1R^{-7}F_2^{(7)}\\&-4\,\varepsilon\sigma^6R^{-6}F_{disp}^{(6)}\end{aligned} \qquad (28)$$

avec :

$$\left\{\begin{aligned}&F^{(3)}=2\cos\theta_1\cos\theta_2-\sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi_1-\varphi_2),\\&F_1^{(4)}=\cos\theta_1(3\cos^2\theta_2-1)-2\sin\theta_1\sin\theta_2\cos\theta_2\cos(\varphi_1-\varphi_2),\\&\qquad F_2^{(4)}=\cos\theta_2(3\cos^2\theta_1-1)-2\sin\theta_2\sin\theta_1\cos\theta_1\cos(\varphi_1-\varphi_2),\\&F^{(5)}=1-5\cos^2\theta_1-5\cos^2\theta_2-15\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2+2\left[\sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi-\varphi_2)-4\cos\theta_1\cos\theta_2\right]^2,\\&F_1^{(6)}=(3\cos^2\theta_1+1),\\&\qquad F_2^{(6)}=(3\cos^2\theta_2+1),\\&F_1^{(7)}=\cos^3\theta_1,\qquad F_2^{(7)}=\cos^3\theta_2,\\&F_{disp}^{(6)}=-\frac{1}{2}(\gamma_1+\gamma_2)+\frac{3}{2}(\gamma_1\cos^2\theta_1+\gamma_2\cos^2\theta_2)-\gamma_1\gamma_2\left[\frac{3}{2}\cos^2\theta_1+\cos^2\theta_2\right.\\&\qquad\left.-\frac{3}{2}\Big(2\cos\theta_1\cos\theta_2-\sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi_1-\varphi_2)\Big)^2\right].\end{aligned}\right. \qquad (28\,a)$$

6. — *Profondeur* H *du puits de blocage (d'alignement) pour la molécule 1*

Il s'agit de déterminer la hauteur H de la barrière de potentiel qui s'oppose à la rotation libre de la molécule 1. Dans le potentiel (28), seuls les termes en θ_1 interviennent, c'est-à-dire, dans l'expression des F, il ne faut retenir que les termes dépendants de θ_1.

Soit :

$f(\theta_1)=$ F où seuls les termes en θ_1 restent (29)

Il faut ensuite trouver les valeurs de θ_1, correspondant aux maxima et aux minima du potentiel (θ_2 et R

(1) Galatry [95, 96] (voir aussi [23 à 25, 157]) a déjà employé comme potentiel d'orientation une expression analogue à l'expression (28) qui est cependant de portée plus générale. Celle de Galatry en est un cas particulier (molécule 2 non polaire) et ne comporte pas le terme en R^{-7}.

étant considérés comme des paramètres). La hauteur H cherchée est la différence entre un minimum et un maximum consécutifs. Le calcul se complique du fait que les différents termes de (28) n'ont pas la même symétrie. Ainsi les premier, deuxième et cinquième termes sont symétriques par rapport au plan $\theta_1 = \pi$ (pour $\theta_2 = 0$) et présentent un seul puits dans une révolution, tandis que les autres termes présentent deux puits. D'autre part, le terme quadrupôle-quadrupôle n'a pas les mêmes minima et maxima que les autres. Il peut donc y avoir, selon les cas, plusieurs puits de profondeur différente dans une même révolution. Nous ne considérons cependant, que la profondeur la plus grande.

En désignant par Δf la différence :

$$\Delta f = f(\theta_{1\max}) - f(\theta_{1\min}), \qquad (30a)$$

on obtient l'expression suivante, f étant défini par (29) :

$$\begin{aligned} H = &- \mu_1 \mu_2 R^{-3} \Delta f^{(3)} \\ &- \frac{3}{4} \mu_1 Q_2 R^{-4} \Delta f_1^{(4)} + \frac{3}{4} \mu_2 Q_1 R^{-4} \Delta f_2^{(4)} \\ &+ \frac{3}{16} Q_1 Q_2 R^{-5} \Delta f^{(5)} \\ &- \frac{1}{2} \mu_1^2 \alpha_2 R^{-6} \Delta f_1^{(6)} - 0 \\ &- 6 \mu_1 Q_1 \alpha_2 R^{-7} \Delta f_1^{(7)} + 0 \\ &- 4 \varepsilon \sigma^6 R^{-6} \Delta f_{\text{disp.}}^{(6)} \end{aligned} \qquad (30)$$

Nous avons considéré θ_2 et R comme des paramètres. Cela n'est justifiable que lorsqu'il y a orbitation (R # constant) et alignement de la molécule 2 si celle-ci est diatomique : O_2, N_2, H_2, CO. Le calcul montre qu'effectivement les molécules O_2, N_2 et CO sont bien plus facilement alignées que les molécules actives (ClH, BrH, ...) étudiées. Seule la molécule H_2 est difficile à aligner. Dans ce cas, il faudrait prendre la moyenne de (30) par rapport à θ_2; cela est justifiable par le fait que la fréquence de rotation de H_2 est au moins quatre fois plus rapide que celle de la plus rapide des molécules actives étudiées.

II. — RESULTATS THEORIQUES ET COMPARAISON AVEC LES EXPERIENCES

A. — Etude du profil de bande

1. — *Etude générale du profil*

Nous allons dans ce paragraphe interpréter les observations expérimentales relatives au profil de bande, résumées comme suit :

— disparition des raies de rotation, liée à l'apparition de la branche Q;

— différence d'intensité de la branche Q, quand on passe d'un perturbateur à un autre;

— apparition de bandes satellites dans N_2, A et CO solides;

— variation de la largeur de la branche Q en fonction de la température;

— subsistance et dissymétrie des branches P et R;

— effet de la densité et sa saturation;

— effet de la température;

— continuité parfaite de la perturbation jusque dans les phases condensées (liquide, solide).

Nous prenons ici comme exemple le couple ClH-A, mais nos conclusions sont tout à fait générales. Les constantes moléculaires employées dans ce chapitre sont figurées sur le tableau IV.

a) *Diagramme d'énergie.* — Pour ce couple ClH-A, le terme prédominant du potentiel d'orientation est le terme de dispersion qui, par suite, impose sa symétrie :

$$\theta_{1\min} = 0,\ k\pi,$$

$$\theta_{1\max} = \frac{\pi}{2},\ (2k+1)\frac{\pi}{2}\ ; \qquad k = \text{nombre entier},$$

et, dans ce cas :

$$H = -\frac{3}{2}\mu_1^2 \alpha_2 R^{-6} - 6\mu_1 Q_1 \alpha_2 R^{-7} - 6\varepsilon_{12}\gamma_1 \sigma^6 R^{-6}. \qquad (31)$$

Sur la figure 30, nous représentons, par la courbe *a*, la profondeur H en fonction de R. La courbe *b* est la courbe du potentiel de Lennard-Jones du couple. La

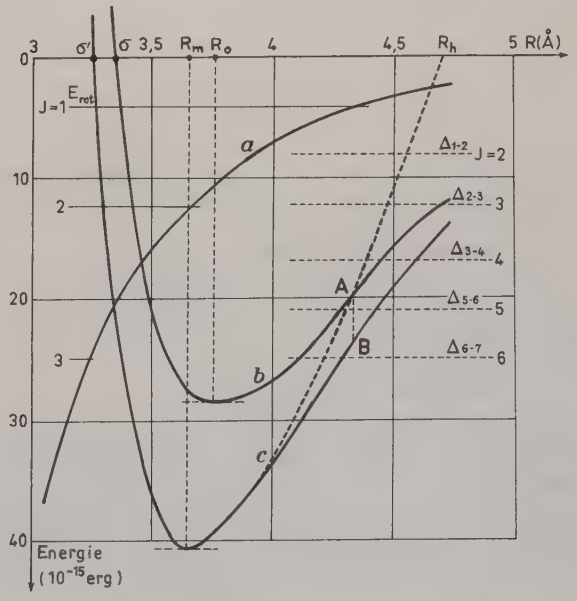

FIG. 30. — Diagramme de l'interaction du couple ClH-A. Les droites horizontales en pointillé et marquées Δ_{n-m} ou $J = m$ représentent la différence d'énergie ΔE_J entre les niveaux de rotation $J = n$ et $J = m$.

TABLEAU IV

Constantes moléculaires des molécules étudiées

	ν (cm^{-1})	μ [1] (10^{-18} cgses)	μ' [1] (10^{-10} cgses)	Q [2] (10^{-26} cgses)	Q_{rot} [2] (10^{-26} cgses)	Q' (10^{-18} cgses)	α [3] (10^{-24} cm^3)	$\bar{\alpha}$ [3] (10^{-24} cm^3)	$\bar{\alpha}'$ [4] (10^{-16} cm^2)	γ
ClH	2 886	1,08	0,95	((1,3))	((0,65))	((1,3))	3,13	2,63	1,0	0,093
BrH	2 559	0,8	0,5				4,22	3,61	1,2	0,084
FH	3 962	1,91	1,6	((2))	((0,5))	((1,5))	(2,88)	2,46	(1)	0,1
CO	2 143	0,1	3,15	3,2	1,6	(2)	2,6	1,95	(1,6)	0,168
He		0	0	0	0	0	0,20	0,20		0
H_2	4 155	0	0	1	0,53	1,3	0,93	0,79	1,2	0,092
A		0	0	0	0	0	1,63	1,63		0
Kr		0	0	0	0	0	2,5	2,5		0
Xe		0	0	0	0	0	4	4		0
O_2	1 555	0	0	0,4	0,2		2,35	1,6	1,4	0,24
N_2	2 330	0	0	3,0	1,5		2,38	1,76	1,6	0,176
CO_2	ν_1 1 388 ν_2 667 ν_3 2 349	0	0	6,2	3,1		4,01 ou 4,1	2,65		0,26

(1) [143, 158, 159]. (2) [11,160, 161]. (3) [162]. (4) [163].

ν : fréquence fondamentale de vibration.
μ, μ' : moment dipolaire et sa dérivée par rapport à l'axe internucléaire.
Q, Q' : moment quadrupolaire et sa dérivée par rapport à l'axe internucléaire.
α, α' : polarisabilité et sa dérivée par rapport à l'axe internucléaire.
γ : anisotropie relative de la polarisabilité.

Les valeurs entre double parenthèses sont des valeurs que nous proposons (voir § IV sur l'intensité de bande et les déplacements de fréquence).

Les valeurs entre simple parenthèse correspondent à des grandeurs non connues dans la littérature. Nous employons ces valeurs comme ordre de grandeur probable.

Q_{rot} = moment quadrupolaire d'une molécule en rotation. Q = moment quadrupolaire d'une molécule au repos. On a : $Q = 2\,Q_{rot}$ (voir [11 ou 160]).

courbe *c* est la somme « potentiel Lennard-Jones + potentiel d'orientation ». Elle représente le potentiel réel quand l'alignement a lieu, car, à ce moment-là, l'effet d'alignement s'ajoute, le puits de potentiel radial se creuse davantage et le point d'énergie nulle n'est plus σ mais $\sigma' < \sigma$. Ainsi un couple qui se trouvait, au moment de l'alignement, par exemple au point A, peut se retrouver, après l'alignement, dans un état plus stable (au point B).

Pour avoir le potentiel effectif, il faut ajouter au potentiel réel le terme centrifuge qui dépend de la vitesse relative du couple. Dans le cas d'orbitation (basse température), ce terme est faible et change très faiblement l'allure de la courbe *c*. Sa présence se remarque simplement par l'existence d'une limite supérieure R_h pour R. Nous nous contentons donc simplement de représenter le point R_h et d'y raccorder la courbe *c* (en pointillé).

Pour un couple en orbitation, la distance intermoléculaire ne pourra osciller qu'entre ces deux limites σ' et R_h :

$$\sigma' < R < R_h.$$

— Pour un couple métastable fortement oscillant, ces deux limites extrêmes pourraient être approchées de très près.

— Mais, pour un couple très stable, faiblement oscillant, la plage d'oscillation permise est très restreinte : $R \# R_{min}$, R_{min} étant la distance R correspondant au minimum du potentiel effectif. Rappelons qu'à cause de l'effet d'alignement

$$R_{min} < R_{min\ Lennard\text{-}Jones} = R_o.$$

— En unités réduites, on a pratiquement pour tous les couples étudiés

$$\begin{cases} R^*_{min} \# \text{ const. } \# 1{,}1, \\ 0{,}88 \leqslant \sigma'^* \leqslant 0{,}98. \end{cases} \qquad (32)$$

Seul R^*_h varie beaucoup : $1{,}3 < R^*_h < \infty$.

Nous donnons à R_h^* une valeur arbitraire dans le simple but d'indiquer que cette limite existe.

b) *Blocage de la rotation libre (alignement).* — Nous avons tracé sur la figure 30, les différentes droites correspondant aux niveaux de rotation E_J de ClH :

1°) Pour voir si un niveau E_j peut être bloqué, il suffit de voir si le point de rencontre de la droite E_J avec la courbe *a* correspond à une valeur de R comprise dans la plage d'oscillation permise (σ', R_h).

2°) S'il ne peut y avoir alignement « sec », il peut y avoir alignement après freinage progressif, comme nous l'avons déjà signalé au paragraphe I. B. *b*. Nous avons porté à gauche de la figure des droites ΔE_J (en pointillé) (différence d'énergie entre les niveaux J et J-1). Si la droite ΔE_j coupe la courbe *a* en un point correspondant à une valeur de $R > \sigma'$, il peut y avoir alignement après freinage progressif.

Si $R < \sigma'$, ce niveau de rotation ne sera jamais atteint par un choc orbitant. Remarquons qu'il peut être atteint par un choc non orbitant, bout à bout où la distance intermoléculaire peut être plus courte ; mais la durée du choc étant très brève, la rotation sera peut-être très perturbée, mais non bloquée.

c) *Apparition de la branche Q.* — La molécule ClH, alignée pendant toute la durée de vie du couple, ne peut plus exécuter que des mouvements de vibration et de libration. L'étude de ces mouvements de libration est très compliquée ; nous ne sommes pas en mesure de l'aborder ici. Mais la finesse observée expérimentalement de la branche Q (10 à 15 cm^{-1} pour ClH + N_2) semble nous suggérer que ces mouvements de libration sont de faible amplitude. Sans les négliger complètement, nous admettons que ces mouvements se font sans interaction notable avec le mouvement de vibration et que, par suite, le spectre d'absorption se compose d'une branche Q intense (bande de vibration pure) accompagnée de faibles structures de libration. Ces structures de libration sont d'autant plus faibles que l'interaction est plus forte et que la température est plus basse (couples très stables et très faiblement oscillants).

La branche Q n'est donc pas une véritable branche Q, mais plutôt, comme on l'avait déjà suggéré il y a longtemps, mais sans en avoir apporté les preuves [164], une bande de vibration pure [1]. Son intensité dépend, d'une part, de la densité du perturbateur ($\sim$ nombre de couples orbitants) et, d'autre part, du nombre des niveaux de rotation susceptibles d'être bloqués, c'est-à-dire de la nature du couple considéré.

(1) On sait que les termes dissymétriques (par rapport au plan $\theta = \frac{\pi}{2}$) du potentiel d'interaction [28] (termes en cos θ) rendent permise la transition $\Delta J = 0$. Quant aux termes symétriques (en $\cos^2\theta$), ils ne peuvent induire les transitions $\Delta J = 0$; mais si l'effet d'alignement est important, les deux composantes des raies de rotation dédoublées sont très dissymétriques (voir Galatry), celle formant la branche Q l'emportant de plus en plus sur l'autre, de sorte que le spectre tend encore vers une bande à un seul maximum (vibration pure).

Pour le couple ClH-A, la figure 31 montre que seuls les premier et deuxième niveaux peuvent être bloqués. Les troisième et quatrième niveaux peuvent être bloqués si le freinage progressif est efficace, mais la molécule ClH étant assez légère, nous doutons fort que ces niveaux puissent être réellement bloqués.

L'apparition de la branche Q est ainsi liée à la disparition des raies de rotation correspondant aux niveaux bloqués. Si l'on fait abstraction du phénomène d'induction qui fait que l'intensité de la bande de vibration pure est plus grande que celle de la bande de rotation-vibration, on peut dire, d'une façon simpliste, que toute l'intensité de ces raies de rotation passe dans la branche Q.

d) *Rôle des forces de recouvrement et interprétation des bandes satellites observées dans N_2, A, CO solides.* — Ainsi, la considération des couples orbitants avec blocage de la rotation libre nous a amenés à adopter pour la branche Q une origine très différente de celle proposée par G. C. Turrell [99] (force de recouvrement).

Remarquons d'abord que nos considérations se basent sur des chocs orbitants, tandis que Turrell considère des chocs non orbitants, bout à bout. Comme ces deux espèces de chocs coexistent, les deux théories ne s'excluent pas mutuellement.

Par ailleurs, notons que, dans le calcul du moment induit par les forces de recouvrement, Turrell a extrapolé à la molécule ClH les critères de V. Kranendonk relatifs à la molécule H_2. Il est impossible, à l'heure actuelle, de dire dans quelle mesure on peut admettre une telle analogie entre ces deux molécules apparemment assez différentes. Mais, si l'on admet cette analogie, les calculs de Turrell montrent alors que l'effet de recouvrement existe, il est peut-être faible, mais non négligeable.

Cependant, à notre avis, et toujours dans la mesure où l'on admet une analogie entre H_2 et ClH, cette bande induite ne se trouverait pas à l'emplacement de la branche Q. A cause de l'interaction avec l'énergie relative de translation du couple en collision, elle devrait être dédoublée en deux bandes Q_P, Q_R, lesquelles sont cachées par les branches P et R du spectre permanent de ClH.

En effet, d'après Welsh et coll. [38], la bande induite par les forces de recouvrement est composée de trois composantes appelées Q_P, Q_Q, Q_R, dans l'ordre croissant des fréquences. La branche Q_Q, qui devrait se trouver à l'emplacement de la fréquence ν_0, n'est pas due aux forces de recouvrement, mais au moment quadrupôlaire permanent des molécules en collision. Elle doit donc être négligeable dans notre cas, d'après les calculs de Turrell. Seules les branches Q_P et Q_R, de part et d'autre de Q_Q, sont dues aux forces de recouvrement. La séparation entre ces branches Q_P et Q_R augmente avec la densité et, pour H_2 + A, elle est de l'ordre de :

100 cm^{-1} à 200 Am de A,

26 cm^{-1} à 0 Am de A (extrapolation).

Pour ClH + A, dans les mêmes conditions de pression et température, la séparation doit être encore du même ordre de grandeur [1], ce qui fait que ces deux branches Q_P et Q_R tombent sur l'emplacement des branches permanentes P et R de ClH.

Quand ces branches permanentes P et R ont disparu à basse température et hautes densités, Q_P et Q_R devraient donc être observables. Mais d'après Welsh, dans H_2 solide, seule Q_R (bande d'addition) est importante (dans le cas du solide, l'énergie de translation de la molécule perturbatrice prend la forme d'une énergie de vibration du réseau cristallin). Or, il semble que cela correspond, à peu près, à ce que nous observons dans le cas de ClH + N_2, de ClH + CO et de ClH en précipitation dans A solide (seuls cas où les branches P et R disparaissent complètement). Dans le cas de ClH + N_2, par exemple, lorsque la densité de N_2 augmente et que l'on passe de l'état liquide à l'état solide, on voit la branche R, qui seule subsiste encore dans N_2 liquide, s'écarter progressivement du centre de bande et finalement donner naissance à la bande satellite 3 025 cm^{-1}. Celle-ci se trouve alors déplacée de $\Delta\nu = 165$ cm^{-1} vers les hautes fréquences, par rapport à la fréquence de vibration de la molécule ClH dissoute dans N_2 solide (2 855 cm^{-1}). Dans CO solide, cette bande se trouve à 3 025 cm^{-1} ($\Delta\nu = 215$ cm^{-1}) et dans A solide, à 2 945 cm^{-1} ($\Delta\nu = 165$ cm^{-1}).

Notons que ces bandes existent déjà dans la phase liquide et, dans CO par exemple, elle est très nettement séparée de la branche Q (voir fig. 16).

Il apparaîtrait ainsi que, ces bandes sont dues à une combinaison entre une transition vibrationnelle de la molécule ClH et une transition translationnelle des molécules environnantes, analogue à ce que Welsh et coll. [38] observent dans H_2 gazeux, liquide, et solide. Dans le solide, cette combinaison prend la forme d'une combinaison entre la fréquence de vibration de ClH et une fréquence de vibration du réseau cristallin. Nous donnons cependant cette interprétation sous toutes réserves, car elle se base sur une analogie entre H_2 et ClH, hypothèse que nous reconnaissons comme assez discutable. D'ailleurs, cette notion de participation de l'énergie cinétique relative n'est pas encore très claire bien qu'elle semble très probable.

On peut évidemment penser aussi que ces bandes pourraient être dues tout simplement à des impuretés provenant, soit du gaz actif ClH, soit du gaz perturbateur. En effet, Fanrenfort [56] a signalé une bande d'absorption induite de CO_2 à la fréquence de 3 008 cm^{-1}. Cependant, nous ne croyons pas devoir retenir cette interprétation pour deux raisons :

— d'abord dans le perturbateur pur solide (N_2, A, CO), nous n'avons observé aucune bande dans cette région (de 2 800 à 3 200 cm^{-1}) ; l'impureté ne peut donc provenir que du gaz actif ClH, c'est-à-dire en quantité négligeable, car la concentration en gaz actif lui-même est très faible (1 pour 2 000) dans nos mélanges ;

— d'autre part, comme nous employons toujours la même bouteille de ClH, nous devrions retrouver toujours les mêmes impuretés, c'est-à-dire les mêmes bandes quand nous passons d'un perturbateur à l'autre. Or, nous ne retrouvons pas dans le mélange ClH + N_2 la bande observée dans le mélange ClH + A (en concentration équivalente de ClH) et vice versa ; nous pouvons donc conclure qu'il n'y a pas d'impuretés en quantité notable dans notre ClH.

e) *Largeur de la branche Q.* — Dans le cas de ClH-A, nous avons remarqué expérimentalement que la branche Q, fine au début, semble s'élargir très rapidement aux grandes densités. Pour ClH-N_2, par contre, tout au moins à basse température, sa demi-largeur apparente est pratiquement constante en fonction de la densité du gaz perturbateur. Par ailleurs, elle est fortement dépendante de la température. Pour interpréter qualitativement ces faits, il faudrait distinguer deux facteurs influençant la largeur de la branche Q.

1°) *Couples stables faiblement oscillants.* — Nous avons vu que, pour ces couples, l'alignement est stable, avec un puits de blocage de faible largeur, c'est-à-dire avec des mouvements de libration de faible amplitude. La branche Q due à ces couples est fine. Elle a évidemment une demi-largeur d'autant plus grande que la plage d'oscillation dans le puits radial est plus grande, car sa fréquence dépend de la distance intermoléculaire R, comme nous le montrerons au chapitre des déplacements de fréquence. Néanmoins, nous verrons que cette variation est faible, de l'ordre d'une dizaine de cm^{-1} au maximum. *Donc, tant qu'il y a encore alignement stable avec mouve-*

(1) En effet, cette séparation dépend linéairement de la densité perturbatrice, mais ne semble par très liée au moment d'inertie du couple considéré, car Welsh et coll. communiquent des valeurs du même ordre de grandeur pour des couples de moment d'inertie très différents, n étant la densité du perturbateur.

$$H_2 - H_2 : \Delta\nu_{(n=0)} = 62 \text{ cm}^{-1}, \Delta\nu_{(n=200\text{ Am})} = 106 \text{ cm}^{-1}, \frac{\Delta\nu}{\Delta n} = 0{,}22 \text{ cm}^{-1}\text{ Am}^{-1}.$$

$$H_2 - He : \Delta\nu_{(n=0)} = 71 \text{ cm}^{-1}, \Delta\nu_{(n=200\text{ Am})} = 105 \text{ cm}^{-1}, \frac{\Delta\nu}{\Delta n} = 0{,}17 \text{ cm}^{-1}\text{ Am}^{-1}.$$

$$H_2 - A : \Delta\nu_{(n=0)} = 26 \text{ cm}^{-1}, \Delta\nu_{(n=200\text{ Am})} = 104 \text{ cm}^{-1}, \frac{\Delta\nu}{\Delta n} = 0{,}39 \text{ cm}^{-1}\text{ Am}^{-1}.$$

$$H_2 - N_2 : \Delta\nu_{(n=0)} = 43 \text{ cm}^{-1}, \Delta\nu_{(n=200\text{ Am})} = 107 \text{ cm}^{-1}, \frac{\Delta\nu}{\Delta n} = 0{,}32 \text{ cm}^{-1}\text{ Am}^{-1}.$$

ments de libration faibles, la demi-largeur ne doit pas être notablement perturbée par les chocs. Elle ne dépend donc pas de la densité (cas de ClH-N_2 à — 80 °*C*).

2°) *Couples très oscillants.* — Pour les couples très oscillants, nous savons que R oscille dans tout l'intervalle permis (σ', R_h). Or, si R_h est grand (couple avec faible énergie cinétique initiale), cet intervalle peut comporter une plage où R est devenu trop grand pour que l'alignement puisse se maintenir. Ainsi, pour ClH-A, si l'on a $1{,}5 < R^* < R_h^*$, de nouveau la molécule ClH peut se remettre à tourner librement. L'alignement est donc intermittent pour ces couples.

Remarquons que, pour ces couples, R, qui peut varier dans un grand intervalle, peut atteindre la valeur minimum σ' permise; la possibilité d'alignement atteint donc son maximum. C'est donc seulement ces couples qui peuvent perturber les niveaux les plus élevés susceptibles d'être perturbés. La perturbation est maxima, mais intermittente.

Dans ce cas, les mouvements de libration ne sont plus faibles et leur interaction avec le mouvement de vibration n'est plus négligeable. Il n'y a plus de branche Q réelle, mais dédoublement des raies de rotation. Du point de vue spectre et règle de sélection, nous nous retrouvons dans le cas qui est traité dans le paragraphe suivant.

3°) *Couples orbitants non alignés et chocs non orbitants.* — Dans le cas où le freinage progressif n'est pas efficace, la rotation libre n'est pas complètement bloquée : nous avons un couple orbitant non aligné. La perturbation n'est importante que pendant la courte durée où la molécule traverse le puits de blocage (sans s'y arrêter). C'est donc le même cas qu'un choc non orbitant, bout à bout, répété à grande fréquence (fréquence de la rotation). Cet effet est justement l'effet étudié par L. Galatry. Nous renvoyons à son article [95] pour le détail du calcul. Le résultat est qu'il n'y a pas de branche Q réelle, car il n'y a pas violation de la règle de sélection habituelle $\Delta J = \pm 1$, tout au moins pour le cas de ClH + A, mais dédoublement des raies de rotation en deux composantes, dont une se rapproche du centre de la bande.

C'est donc cette composante qui, en se trouvant aux flancs de la branche Q, est responsable de la largeur apparente de celle-ci. Et il est évident que cette largeur apparente augmente avec la densité (nombre de chocs plus grand) et la température (nombre de couples très oscillants croissant avec la température).

En résumé, la largeur anormale de la branche Q dans le cas de ClH-A aux fortes densités serait due à un dédoublement des raies de rotation, effet étudié par Galatry.

Pour ClH-N_2 à basse température, la branche Q est entièrement due aux couples stables faiblement oscillants. C'est une bande de vibration pure; et sa largeur est indépendante de la densité (c'est-à-dire des chocs). A haute température, la bande de vibration pure devient plus faible et la largeur apparente de la branche Q observée serait encore due au dédoublement des raies de rotation.

h) *Subsistance des branches P et R.* — Nous venons de voir que, dans le cas ClH-A, seuls les deux premiers niveaux peuvent être bloqués d'une façon sûre. Les troisième et quatrième peuvent être perturbés mais non bloqués. Les raies de rotation correspondant aux niveaux supérieurs au deuxième subsistent; le spectre global observé est donc une superposition de deux spectres : l'un, dû aux vibrateurs (molécules alignées), est formé d'une bande à un seul maximum (la branche Q) et l'autre, dû aux vibrateurs-rotateurs, est formé de la bande double habituelle (branche P et R).

Remarquons que, sur ces branches P et R se superposent aussi d'autres bandes : bandes de libration, bandes induites par les forces de recouvrement (voir § II. A. 1. *d*).

g) *Dissymétrie entre les branches P et R.* — Nous avons déjà fait remarquer sur les spectres, qu'à partir d'une certaine densité, la branche R est toujours plus haute que la branche P, dans le cas où ces structures de rotation subsistent. Nous ne pouvons présenter ici, qu'une interprétation qualitative de cet effet. A notre avis, il en existe trois causes principales possibles.

1°) Elargissement des raies de rotation : la pression produit un élargissement de ces raies. Comme celles de la branche R sont moins espacées que celles de la branche P, l'enveloppe de la branche R doit donc se développer davantage en hauteur qu'en largeur. En principe, cet effet doit cependant garder constant le rapport de l'intensité entre les branches R et P.

2°) Redistribution de l'intensité des raies de rotation. Nous savons que la branche R est une bande d'addition, c'est-à-dire correspond aux molécules dont la rotation s'accélère en passant à un niveau supérieur et que la branche P correspond aux molécules dont la rotation se ralentit en passant à un niveau inférieur. Or, nous venons de voir que des chocs freinent la rotation; on conçoit que, dans ce cas, pour rétablir la distribution d'équilibre des niveaux d'énergie rotationnelle, le nombre de molécules dont la rotation s'accélère devrait être plus grand que s'il n'y avait pas de chocs. Cet effet doit augmenter avec la densité.

Dans le cas de ClH + N_2 liquide, si l'on suppose que le même modèle de couplage par paires est encore valable (voir plus loin la discussion sur ce point: § II.A.1.*j*), on voit que la plupart des molécules sont alignées, les rares molécules qui peuvent encore tourner sont celles qui viennent d'être libérées d'un couplage par orbitation. Son niveau de départ est évidemment $J = 0$. Elle ne peut donc descendre à un niveau plus bas. C'est ce qui explique la disparition quasi complète de la branche P.

3°) Superposition des bandes induites par les forces de recouvrement déjà discutées paragraphe

II.A.1.*d*. Nous avons déjà dit que, d'après les spectres de Welsh et coll., la branche Q_R est bien plus intense que la branche Q_P à basse température. Cette dissymétrie renforce donc celle déjà existente entre les branches P et R.

h) *Effet de la densité.* — Comme nous l'avons déjà mentionné à propos de l'effet d'orbitation (§ I.B.1) et de la densité saturante théorique (formule (13), § I.B.1.*d*), le nombre de couples orbitants dépend de la densité perturbatrice. L'intensité de la branche Q augmente donc jusqu'à ce que la densité saturante soit atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce que chaque molécule active possède un partenaire orbitant. A partir de cette densité, l'effet d'alignement ne joue plus. Seul continue l'effet des perturbations dues à l'ensemble des autres perturbateurs, sans distinction du fait qu'il y ait orbitation ou qu'il n'y en ait pas. Ces effets sont justement ceux étudiés par L. Galatry et G. C. Turrell. D'après leurs chiffres, ils sont nettement plus faibles que le premier effet. Ces perturbations seraient responsables de l'élargissement apparent de la branche Q avec la densité (§ II.A.1.*e*) et peut être des raies de combinaison dans les mélanges solides (§ II.A.1.*d*).

i) *Effet de la température.* — Nous avons déjà vu que le nombre de couples orbitants dépend essentiellement de la température (§ I.B.1.*c*). L'intensité de la branche Q est donc très sensible à ce facteur.

La température influence aussi la distribution de la population des différents niveaux d'énergie de rotation et, par là encore, l'intensité de la branche Q.

Du point de vue largeur de bande, l'agitation thermique des molécules doit jouer un rôle très important, conformément à ce que nous avons déjà dit précédemment (§ II.A.1. *e*).

j) *Effet d'orbitation aux hautes densités.* — Il semble que la notion de couples orbitants, tout au moins dans sa forme actuelle, est difficilement admissible encore aux fortes densités, dans l'état liquide par exemple. A ces densités en effet, il ne serait plus raisonnable de ne considérer qu'un seul perturbateur à la fois; il faudrait plutôt adopter comme Galatry l'a fait [95, 96] une configuration intermoléculaire sous forme de cages constituées de molécules perturbatrices dans lesquelles sont enfermées les molécules actives. Tant que le rayon de cette cage est grand devant la distance d'orbitation (densité faible), la notion de couples orbitants reste valable. Aux fortes densités où ce rayon est de l'ordre de la distance d'orbitation, cette notion doit perdre de plus en plus son sens. Cependant, du fait de cet encagement, la molécule active peut encore être considérée comme pourvue à chaque instant d'un partenaire situé à une distance intermoléculaire de l'ordre de la distance d'orbitation. Il y aurait donc toujours couples au sens statistique du mot, de sorte que tout ce que nous avions déjà dit sur l'effet d'alignement vis-à-vis de la perturbation spectrale resterait encore valable.

2. — *Etude comparative de l'action des neuf perturbateurs sur ClH*

(voir figures 14, 15, 16, 17 pour les résultats expérimentaux)

Nous donnons figure 31 les différentes courbes de la profondeur H du puits de blocage en fonction de la distance intermoléculaire réduite R* pour les neuf perturbateurs : He, H_2, A, Kr, Xe, O_2, N_2, Co et CO_2.

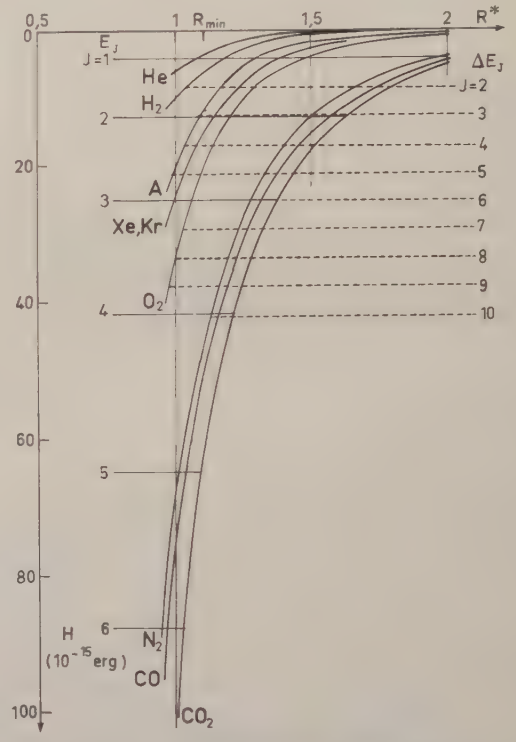

Fig. 31. — Diagrammes d'interaction.
Profondeur des puits de blocage des couples ClH-He, ClH-H_2, ClH-A, ClH-Kr, ClH-Xe, ClH-O_2, ClH-N_2 ClH-CO et ClH-CO_2.

a) *Hélium.* — L'expression de H est ici analogue à celle de ClH-A (31). La figure 31 montre que les couples très stables (R* # 1,1) ne peuvent s'aligner; seuls les couples très oscillants peuvent bloquer le premier niveau et cela pour une durée relativement courte car, dès que $R^* > 1{,}08$, l'alignement cesse. La première raie de rotation doit donc être à peine perturbée et le comblement central pratiquement inexistant et cela, quelle que soit la densité perturbatrice. C'est ce que nous avons effectivement observé expérimentalement (voir fig. 14).

b) *Hydrogène H_2.* — Pour le couple ClH-H_2, le terme prépondérant est le terme de dispersion, l'intégration par rapport à θ_2 annulant tous les termes électrostatiques; on a :

$$H = -\frac{3}{2}\mu_1^2\ \alpha_2\, R^{-6} - 6\varepsilon\,\sigma^6\, R^{-6}\left(\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_1\,\gamma_2\right) - 6\mu_1\, Q_1\, \alpha_2\, R^{-7}. \qquad (33)$$

Le premier niveau peut déjà être bloqué, même par un couple peu oscillant ; le deuxième, aussi, peut être atteint en principe après freinage progressif, mais pour la molécule ClH, ce freinage est peu efficace. En plus, les possibilités d'orbitation sont très faibles (densité saturante théorique : $n_{st} = 769$ Am). On ne doit donc pas voir de branche Q, mais simplement un comblement central, appréciable à hautes densités. La perturbation des premières raies de rotation doit être ici très nette déjà (forte diminution de l'intensité à haute densité). C'est ce que nous avons observé expérimentalement aussi (fig. 14). En principe, s'il est possible d'abaisser encore davantage la température ($t\,°C < -73\,°C$) pour améliorer les conditions d'orbitation, il est possible d'observer un léger maximum central correspondant à la branche Q provenant des premières raies de rotation. Mais, malheureusement, la condensation de ClH nous empêche de le faire, à moins d'avoir, grâce à une cuve plus longue, la possibilité d'utiliser une pression de vapeur plus faible de ClH.

c) *Argon A.* — Ce cas a déjà été discuté plus haut comme exemple. Nous avons vu que les deux premiers niveaux peuvent être bloqués dans un couple moyennement oscillant. Comme les possibilités d'orbitation sont bonnes ($n_{st} = 230$ Am à $-73\,°C$), on voit une branche Q fine, mais peu intense, dès les faibles densités. Aux plus fortes densités, le freinage progressif, peu efficace, mais qui peut atteindre jusqu'au quatrième niveau de rotation, produit un élargissement très accentué de la branche Q.

d) *Krypton Kr et Xenon Xe.* — L'expression de H pour ces perturbateurs est donnée par la formule (31), c'est-à-dire analogue au cas de l'argon. Ils sont cependant meilleurs perturbateurs que celui-ci. Nous prévoyons une branche Q intermédiaire, toutes choses égales par ailleurs, entre celle obtenue avec l'argon et celle obtenue avec O_2. Les conditions d'orbitation sont particulièrement bonnes : $n_{st} = 95$ Am pour Xe et 147 Am pour Kr (voir tableau II). Pour le moment, nous ne disposons pas encore de résultats expérimentaux concernant ces perturbateurs et la molécule active ClH. Mais, pour la molécule active FH perturbée par Kr et Xe, nous avons effectivement observé, à la température ambiante, une branche Q plus intense qu'avec A (résultats communiqués par B. Oksengorn).

e) *Oxygène O_2.* — Pour le couple ClH-O_2, le terme prédominant est encore le terme de dispersion, donc $\theta_{1\,min} = 0$; $\theta_{1\,max} = \frac{\pi}{2}$.

$$H = -\frac{3}{2}\mu_1 Q_2 R^{-4} + \frac{9}{4} Q_1 Q_2 R^{-5} - \frac{3}{2}\mu_1^2 \alpha_2 R^{-6} - 6\varepsilon R^{-6}(\gamma_1 + 3\gamma_1\gamma_2) - 6\mu_1 Q_1 \alpha_2 R^{-7}. \quad (34)$$

Le deuxième niveau peut être bloqué par un couple non oscillant et le troisième par un couple moyennement oscillant. Comme les conditions d'orbitation sont excellentes ($n_{st} = 213$ Am), on observe donc une branche Q fine et un peu plus intense que dans le cas de A, dès les faibles densités (voir fig. 14). A haute densité, le freinage progressif, toujours peu efficace avec ClH, mais qui peut atteindre jusqu'au septième niveau (c'est-à-dire la bande entière de rotation-vibration), doit donc modifier assez profondément les profils des branches P et R et produire un élargissement très accentué de la branche Q. C'est ce que nous avons observé expérimentalement : dans O_2 liquide (fig. 16), on voit une branche Q très large, une branche P tellement aplatie qu'elle semble avoir disparu, et une branche R assez peu accusée. La bande ne présente plus que deux maxima.

f) *Azote N_2.* — Pour ce couple $\theta_{1\,min} = 0$; $\theta_{1\,max} = \pi$, le terme prédominant étant le terme dipôle-quadrupôle :

$$H = -3\mu_1 Q_2 R^{-4} - 12\mu_1 Q_1 \alpha_2 R^{-7}. \quad (35)$$

Le quatrième niveau peut être bloqué par un couple non oscillant, les cinquième et sixième niveaux, par un couple très oscillant. Or, à $-80\,°C$, les cinq premiers niveaux représentent 80 % de l'intensité de la bande entière. Comme les conditions d'orbitation sont aussi bonnes ($n_{st} = 251$ Am), on voit donc une branche Q très intense et très fine dès 200 Am. Cette branche Q, due uniquement à des couples stables peu oscillants, ne s'élargit pas aux hautes densités, comme dans les cas précédents, car cet élargissement dû au dédoublement des raies de rotation provient de la perturbation des branches P et R. Or, ici, ces branches sont tellement faibles, que cet élargissement ne peut affecter que la base de la branche Q. D'ailleurs dans N_2 liquide, et plus tard dans N_2 solide, la température est suffisamment basse pour que les cinq premiers niveaux, totalisent l'intensité de la bande entière. Dans ce cas, il n'y a plus de branche P et R et nous voyons une bande de vibration pure, très fine, même à sa base (fig. 17). La branche R, qui subsiste dans N_2 liquide, est donc une superposition d'une très faible structure de rotation sur des bandes de libration et de combinaison, comme nous l'avons déjà expliqué précédemment.

L'accord est donc, ici encore, très satisfaisant entre les prévisions théoriques et les observations expérimentales.

g) *Oxyde de carbone CO.* — Cette molécule perturbatrice a un moment dipolaire (faible) et il apparaît ainsi, dans l'expression de H, le terme en R^{-3} qui a cependant la même symétrie que le terme dipôle-quadrupôle. On a encore : $\theta_{1\,min} = 0$, $\theta_{1\,max} = \pi$.

$$H = -4\mu_1\mu_2 R^{-3} - 3\mu_1 Q_2 R^{-4} - 12\mu_1 Q_1 \alpha_2 R^{-7}. \quad (36)$$

Le terme dipolaire, quoique faible, apporte cependant une contribution non négligeable qui fait que

le cinquième niveau peut maintenant être bloqué par un couple faiblement oscillant et le sixième par un couple oscillant. Cela explique la légère différence observée entre l'action de CO et celle de N_2. Les conditions d'orbitation sont à peu près identiques pour ces deux molécules, quoique très légèrement meilleures pour CO.

h) *Anhydride carbonique CO_2.* — Cette molécule non polaire a un moment quadrupolaire deux fois plus grand que celui de CO. L'interaction dipôle-quadrupôle est donc particulièrement forte ici. L'expression de H est donnée par la formule (35).

Le sixième niveau peut être bloqué par un couple non oscillant, et le huitième par un couple fortement oscillant, c'est-à-dire que, même à la température de + 27 °C, la totalité de la bande peut être transformée en une bande de vibration pure. En plus, les conditions d'orbitation sont particulièrement bonnes (à + 27 °C, $n_{st} = 202$ Am, voir tableau II) ce qui explique l'existence d'une branche Q extrêmement intense obtenue pour la molécule ClH dès 70 amagats de CO_2, à la température ambiante (voir fig. 37 à l'appendice). Nous prévoyons donc une disparition complète des branches P et R dès 250 Am, à la température ambiante (CO_2 liquide). Le spectre de la figure 38 (appendice) semble confirmer ce point, bien que la présence de la bande induite de CO_2 pur à 3 008 cm^{-1}, qui se superpose à la branche R, nous empêche d'être très affirmatifs.

3. — *Formation de O_2-O_2 et N_2-N_2*

Nous nous demandons si, dans les mélanges ClH + O_2 et ClH + N_2, il ne peut y avoir formation des couples O_2-O_2 et N_2-N_2 et quelle en serait la conséquence sur la formation des couples étudiés : ClH — O_2 et ClH — N_2. Sur la figure 32, nous avons donc étudié les diagrammes d'interaction de N_2 et O_2 purs.

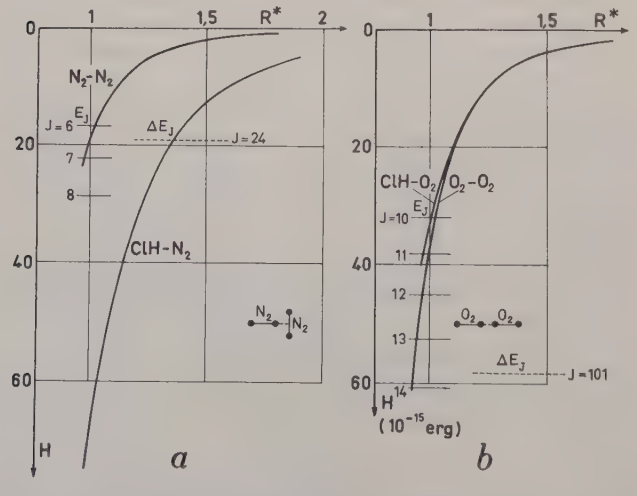

Fig. 32. — Diagrammes d'interaction des couples O_2-O_2 et N_2-N_2. Comparaison avec les couples ClH-O_2 et ClH-N_2.

a) *Couple N_2-N_2.* — Pour ce couple, les deux termes prépondérants sont les termes quadrupôle-quadrupôle et dispersion. La position donnant l'interaction la plus forte est celle représentée sur la figure 32*a* : $\theta_2 = \frac{\pi}{2}$; $\theta_{1\,min} = 0, \pi$; $\theta_{1\,max} = \frac{\pi}{2}$; $\varphi = 0$.

On a donc :

$$H = -\frac{3}{16} 7 Q_1^2 R^{-5} - 6\varepsilon\sigma^6 R^{-6} \gamma_1. \qquad (37)$$

Sur la figure 32*a*, on voit que les couples N_2-N_2 ont leur rotation libre facilement bloquée, bien que l'interaction soit relativement faible en valeur absolue. Grâce aux faibles énergies de rotation, le sixième niveau peut être bloqué et le vingt-quatrième aussi, après freinage progressif, lequel est certainement efficace dans ce cas, étant donnée la grande inertie de la molécule. Cependant, les conditions d'orbitation sont très mauvaises ($n_{st} = 654$ Am, tableau II). Il faudrait donc avoir une grande densité de molécules N_2 pour que le nombre des couples N_2-N_2 soit prédominant (N_2 liquide).

Sur la figure 32*a*, nous avons également porté le diagramme d'interaction du couple ClH — N_2; on voit que l'interaction est beaucoup plus forte entre une molécule ClH et une molécule N_2 qu'entre deux molécules N_2. Les molécules N_2 se couplent donc de préférence aux molécules ClH plutôt qu'à une autre molécule N_2. La formation de N_2-N_2, d'ailleurs importante seulement à haute densité, ne peut donc nullement inquiéter la formation de ClH — N_2.

b) *Couple O_2-O_2.* — Ici, le moment quadrupolaire de O_2 étant faible, le terme dispersion est le seul prédominant, et on a de nouveau : $\theta_2 = 0$; $\theta_{1\,min} = 0$; $\theta_{1\,max} = \frac{\pi}{2}$.

$$H = +\frac{3}{16} 12 Q^2 R^{-5} - 6\varepsilon\sigma^6 R^{-6}(\gamma + 3\gamma^2) \# -6\varepsilon\sigma^6 R^{-6}\gamma(1 + 3\gamma) \qquad (38)$$

L'interaction est ici très forte entre deux molécules O_2, à cause de la forte anisotropie de la polarisabilité γ. Dès qu'il y a orbitation, les partenaires sont alignés et leur rotation libre individuelle bloquée. Cependant, les conditions d'orbitation sont assez mauvaises, $n_{st} = 481$ Am. Il faudrait donc encore attendre des densités très fortes pour voir prédominer les couples O_2-O_2.

La comparaison avec le couple ClH-O_2 montre que l'affinité entre deux molécules O_2 est à peu près égale à celle existant entre une molécule ClH et une molécule O_2.

Nous venons donc de montrer qu'il peut y avoir formation des molécules doubles O_2-O_2, N_2-N_2 faiblement liées, mais dont la stabilité est suffisante pour que l'on puisse, à basse température, les considérer comme de véritables agrégats stables. A l'état liquide

(basse température et fortes densités) la formation d'agrégats peut devenir très importante, sinon complète (si toutefois la notion d'orbitation est encore valable).

Nous rejoignons donc ici la conclusion des nombreux auteurs qui ont signalé l'association de l'oxygène et, en particulier, de ceux qui ont étudié le spectre Raman de O_2. Sur ces spectres, l'absence observée des branches O et S (ou présence de faible vestige de O et de S) témoigne du blocage complet ou partiel de la rotation libre [73, 165].

4. — *Etude comparative de l'action de He, H_2, A, O_2, N_2 sur CO*

Pour la molécule CO, nous ne disposons, à l'heure actuelle, que de résultats expérimentaux concernant les perturbateurs A et N_2. Cette lacune sera comblée ultérieurement.

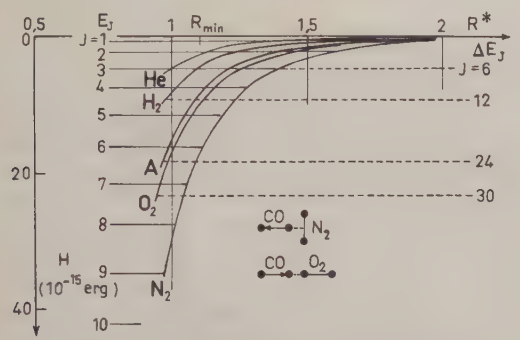

FIG. 33. — Diagrammes d'interaction et blocage de la rotation dans les couples CO-He, CO-H_2, CO-A, CO-O_2 et CO-N_2.

L'étude théorique de l'interaction est représentée sur la figure 33. Sauf pour le couple CO-N_2, le terme prédominant dans l'interaction est le terme de dispersion, l'expression de H est donc analogue à (31), (33) et (34) respectivement pour He et A, pour H_2 et pour O_2.

a) *Hélium He.* — Le deuxième niveau peut être bloqué par un couple non oscillant et le troisième par un couple très oscillant. Par freinage progressif, le sixième niveau peut encore être bloqué. Avec CO, qui est bien plus lourd que ClH, le freinage progressif est ici certainement efficace. Cependant, les possibilités d'orbitation sont très faibles, même à -150 °C : $n_{st} = 2\,632$ Am. On n'espère donc jamais voir une branche Q appréciable d'autant plus que, pour les molécules lourdes, la distribution de la population des niveaux d'énergie est moins favorable aux bas niveaux.

b) *Hydrogène H_2.* — Un couple peu oscillant peut bloquer le troisième niveau et, après freinage progressif, le sixième. Un couple très oscillant peut atteindre jusqu'au douzième niveau. C'est-à-dire que près de la moitié de la bande de rotation-vibration pourrait être transformée en une branche Q de vibration. Cependant, comme les possibilités d'orbitation sont toujours très faibles ($n_{st} = 806$ Am à -150 °C), il faudrait opérer à très basse température (-190 °C) (et cela est possible avec CO) et à très forte densité de H_2 (peut être faudrait-il même du H_2 liquide). Cependant, même dans ces conditions, les branches P et R devraient subsister encore.

c) *Argon A.* — Ce cas sera discuté au paragraphe suivant. Presque tous les niveaux (jusqu'au vingtième) peuvent être bloqués, soit sec (cinquième), soit après freinage progressif (efficace ici). La branche Q est très intense, mais il faut une très forte densité perturbatrice ($n_{st} = 549$ Am). Ce fait est en parfait accord avec les résultats expérimentaux (voir fig. 19).

d) *Oxygène O_2.* — Ici encore tous les niveaux peuvent être bloqués, soit sec (sixième), soit après freinage progressif (vingt-quatrième). A -73 °C, on a $n_{st} = 515$ Am. Il faudrait donc encore une grande densité perturbatrice. Dans O_2 liquide, on devrait en principe observer une branche Q fine et intense et disparition des branches P et R.

Cependant la comparaison avec la courbe d'interaction de O_2-O_2 pur (fig. 32*b*) montre que l'interaction est bien plus forte entre O_2 et O_2 qu'entre CO et O_2. Les couples O_2-O_2 ont donc une affinité plus forte que celle des couples CO-O_2, de sorte que la formation de ces derniers doit être fortement gênée par la concurrence des couples O_2-O_2.

e) *Azote N_2.* — Pour le couple CO-N_2, le terme prédominant est le terme quadrupôle-quadrupôle; on a donc : $\theta_2 = \frac{\pi}{2}$; $\theta_{1\,min} = \pi$; $\theta_{1\,max} = \frac{\pi}{2}$; $\varphi = 0$.

$$\begin{aligned} H = &-\frac{3}{4}\mu_1 Q_2 R^{-4} \\ &-\frac{3}{16} 7 Q_1 Q_2 R^{-5} \\ &- 6\varepsilon\sigma^6 R^{-6}\gamma_1 \\ &+ 6\mu_1 Q_1 \alpha_2 R^{-7}. \end{aligned} \qquad (39)$$

La position d'alignement est représentée sur la figure 33 (la flèche indique le sens du dipôle de CO). Ici encore, tous les niveaux peuvent être bloqués, soit sec (septième) soit après freinage progressif (vingt-septième). A -73 °C, on a $n_{st} = 585$ Am. Il faudrait donc toujours une très forte densité perturbatrice pour pouvoir observer la transformation complète de la bande de rotation-vibration en une bande de vibration pure.

Or, c'est exactement ce que nous avons observé expérimentalement : ainsi A, O_2, N_2 exercent des perturbations très analogues sur la molécule CO, alors que leur action est profondément différente sur la molécule ClH. Ce fait prouve que N_2 n'a pas une action réellement spécifique qui les distinguerait des autres, comme on pouvait le croire quand on n'avait étudié que la molécule ClH.

5. — *Etude comparative des trois molécules ClH, BrH, CO perturbées par A*

Le diagramme théorique d'interaction est porté figure 34. On voit que l'interaction est la plus forte pour ClH et la moins forte pour CO.

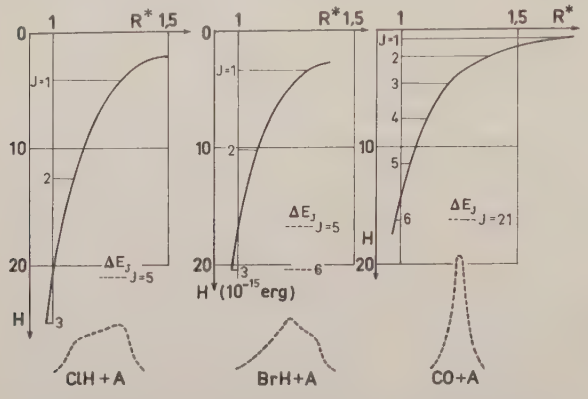

Fig. 34. — Comparaison des perturbations théoriques des trois molécules actives ClH, BrH et CO en présence de A (possibilités d'alignement).
Comparaison avec les courbes expérimentales (en pointillés).

Mais l'efficacité de la perturbation du spectre est dans l'ordre inverse. Avec CO, grâce à la faible énergie de rotation, et l'efficacité du freinage progressif due à l'inertie de la molécule, le vingtième (donc presque la totalité de la bande) peut encore être bloqué.

Avec BrH, le freinage progressif est déjà bien moins efficace; la rotation libre est bloquée seulement jusqu'au troisième niveau et, peut être, jusqu'au quatrième (donc 50 à 70 % de la bande entière).

Avec ClH, le freinage progressif n'étant pas efficace, seuls les deux premiers niveaux peuvent être bloqués.

Par contre, les conditions d'orbitations sont très favorables pour ClH et BrH, et très mauvaises pour CO. En plus, pour CO, les bas niveaux sont moins peuplés que les niveaux correspondants des molécules ClH et BrH.

C'est ce qui explique le fait que, expérimentalement nous observons une branche Q fine et faible dès les faibles densités avec ClH et BrH, mais pas avec CO, tandis que, à hautes densités, CO donne une branche Q intense, alors qu'elle est moins intense avec BrH et très faible avec ClH (voir fig. 19).

Comme conclusion de cette étude générale du profil de bande, nous pensons que l'effet d'orbitation et l'effet d'alignement donnent une interprétation très satisfaisante des détails des spectres observés.

B. — Etude de l'intensité de bande

Nous avons signalé précédemment que, si l'on fait abstraction du phénomène d'induction, la surface de bande ne doit pas, en première approximation, varier quand la molécule active est bloquée dans sa rotation. En effet, dans l'élément de matrice, dont dépend la surface de bande, les fonctions d'onde de la rotation introduisent toujours un facteur unité [1]. L'apparition de la branche Q correspond donc seulement à une redistribution de l'intensité des raies dont la totalité reste constante : toute l'intensité des raies de rotation passe dans la bande de vibration pure (branche Q).

Cela revient à admettre que l'on peut négliger l'influence de l'*interaction vibration-rotation* sur l'intensité de bande. Herman et Wallis [166] ont étudié cet effet en détail et, d'après leur calcul, cette influence, dans le cas de ClH, est notable seulement pour la bande du premier harmonique. Pour la bande fondamentale, elle est négligeable : cette interaction diminue légèrement la branche R et exalte la branche P, mais laisse l'intensité totale pratiquement constante.

Nous admettons ainsi, avec Galatry, que la variation observée de la surface de bande provient de l'*induction dipolaire* due aux moments permanents (dipolaire et quadrupolaire) des molécules en présence. Galatry [95] a évalué cet effet et a trouvé une valeur théorique environ huit fois plus faible que la valeur expérimentale. Or, c'est ici qu'intervient l'effet d'alignement : Galatry, en admettant une distribution uniforme (toutes les orientations considérées comme équiprobables pour les molécules) a été obligé d'intégrer dans l'espace l'expression de l'intensité de bande, ce qui annule tous les termes rectangles qui sont justement prépondérants [2]. Nous allons voir que notre hypothèse d'alignement permettra de retrouver l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales, tout en suivant le même formalisme que Galatry. Ce fait constituera donc un argument de plus en faveur de l'effet d'alignement.

1. — *Couples orbitants isolés et milieu environnant*

Auparavant, il est nécessaire que nous posions avec précision le problème en ce qui concerne tant la surface de bande que le déplacement des fréquences. Toute notre interprétation se base sur la formation de couples orbitants moléculaires avec alignement des axes moléculaires (blocage de la rotation libre individuelle des deux partenaires). Dans ce couple, le partenaire actif possède maintenant une nouvelle fréquence de vibration, un nouveau moment dipolaire. C'est, en quelque sorte, une nouvelle mo-

(1) D'ailleurs, on sait que l'intensité totale d'une bande de vibration est proportionnelle à :

$$\text{trace}\ \{\tilde{\rho}\,\mathbf{M}^2_1\} = \mathbf{M}^2_1\ \text{trace}\ \{\tilde{\rho}\} = M^2_1 = \text{Cte, avec :}$$

$\tilde{\rho}$ = matrice statistique relative aux degrés de liberté d'orientation de la molécule 1,
$\mathbf{M}_1$ = moment dipolaire de la molécule 1.

Elle est donc indépendante de la forme des fonctions d'onde.

(2) En réalité, Galatry n'a pas admis une distribution strictement uniforme car, lorsqu'il prend la moyenne quantique de l'expression, il tient compte, dans une certaine mesure, de l'effet d'orientation qui lui donne un terme correctif assez appréciable.

lécule plus ou moins différente de la molécule isolée initiale, selon la nature du partenaire perturbateur.

Ce couple est en plus plongé dans un milieu environnant formé essentiellement de molécules perturbatrices. Il y a donc lieu d'étudier d'abord les nouvelles propriétés d'un couple isolé (intensité et fréquence de bande non perturbées) et ensuite d'évaluer l'action du milieu environnant sur ce couple (coefficient de bande ou coefficient de déplacement de fréquence). C'est là le point essentiel qui distingue notre point de vue de celui des autres auteurs qui ont abordé théoriquement ce problème (Galatry [95] et Turrell [118, 119] sur la surface de bande; Schuller, Galatry, Vodar [167, 168], Kirkwood, Bauer, Magat [88, 89], etc., sur le déplacement de fréquence).

Tant pour l'intensité de bande que pour les déplacements de fréquence, nous distinguerons sur la droite expérimentale (donnant sa variation en fonction de la densité perturbatrice) l'ordonnée à l'origine, qui correspond au couple orbitant isolé, et la pente de la droite (coefficient de déplacement), qui correspond à l'action du milieu environnant. Chaque fois que nous parlerons de « variation à l'origine » de l'intensité de bande ou de « déplacement à l'origine » de la fréquence, cela veut dire que nous isolons un couple orbitant du milieu environnant; il s'agira donc d'une extrapolation très spéciale à la densité zéro du perturbateur.

2. — *Expressions générales de* $\left(\frac{\partial\mu}{\partial x_1}\right)^2$ *et de* ΔS *pour un couple orbitant isolé*

Comme la surface de la bande fondamentale est proportionnelle au carré de la dérivée première du moment dipolaire μ, nous allons donc calculer ce carré $\left(\frac{\partial\mu}{\partial x_1}\right)^2$.

Soit un couple en orbitation et en alignement, formé d'une molécule active 1 ($\vec{\mu}_1^0$, $\vec{Q}_1^0$, α_1^0) et d'une molécule perturbatrice 2 ($\vec{\mu}_2^0$, $\vec{Q}_2^0$, α_2^0), $\vec{\mu}$ étant le vecteur moment dipolaire et $\vec{Q}$, le tenseur moment quadrupolaire [1]. Soient $\vec{F}_1$ et $\vec{F}_2$, les champs électriques produits en 1 et 2. On a :

$$\begin{cases} \vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_1^0 + \alpha_1^0 \vec{F}_1 , \\ \vec{\mu}_2 = \vec{\mu}_2^0 + \alpha_2^0 \vec{F}_2 , \\ \vec{F}_1 = T_{12} \vec{\mu}_2 + U_{12} \vec{Q}_2 , \\ \vec{F}_2 = T_{21} \vec{\mu}_1 + U_{21} \vec{Q}_1 , \end{cases} \tag{40}$$

T et U étant les tenseurs d'interaction dipôle-dipôle et quadrupôle-dipôle [169, 95], définis en notation vectorielle et dans les axes fixes liés aux couples par :

$$\begin{cases} (T_{ij})_{\alpha\beta} = R^{-5}(3R_\alpha R_\beta - R^2 \delta_{\alpha\beta}), \\ (U_{ij})_{\alpha\beta\gamma} = \frac{3}{2} R^{-7} \left\{ R_\alpha R_\beta R_\gamma \right. \\ \qquad \left. - R^2 [R_\alpha \delta_{\beta\gamma} + R_\beta \delta_{\gamma\alpha} + R_\gamma \delta_{\alpha\beta}] \right\} \end{cases} \tag{40a}$$

Dans le cas d'un couple aligné $\theta_1 = \theta_2 = 0$, les expressions (40*a*) donnent, le long de l'axe z :

$$\begin{cases} (T_{12}\ \vec{\mu}_1^0)_z = +2R^{-3}\mu_1^0 \\ (T_{21}\ \vec{\mu}_2^0)_z = +2R^{-3}\mu_2^0 \\ (U_{12}\vec{Q}_2^0)_z = +3R^{-4}Q_2^0 \\ (U_{21}\vec{Q}_1^0)_z = +3R^{-4}Q_1^0 \end{cases} \tag{41}$$

D'où :

$$(\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)_z = \mu_1^0 + \mu_2^0 + 2R^{-3}(\alpha_2^0 \mu_1^0 + \alpha_1^0 \mu_2^0) + 3R^{-4}(\alpha_2^0 Q_1^0 + \alpha_1^0 Q_2^0) \tag{42}$$

C'est en quelque sorte, le moment dipolaire du couple. Galatry a montré que si l'on développe (42) en fonction de x_i, distances internucléaires respectives des molécules 1 et 2, on voit apparaître les dérivées premières, responsables des exaltations observées dans les bandes fondamentales des deux molécules et les termes rectangles, responsables des bandes de combinaison. Mais seule la bande fondamentale de la molécule 1 nous intéresse ici; nous ne retenons donc que le coefficient de x_1 dans ce développement (c'est-à-dire la dérivée première de (42) par rapport à x_1).

En admettant :

$$\begin{cases} \mu_1^0 = \mu_1^{00} + \mu_1^{0\prime} x_1 , \\ \mu_2^0 = \mu_2^{00} + \mu_2^{0\prime} x_2 , \end{cases} \quad \begin{cases} Q_1^0 = Q_1^{00} + Q_1^{0\prime} x_1 , \\ Q_2^0 = Q_2^{00} + Q_2^{0\prime} x_2 , \end{cases} \tag{43}$$

on a :

$$\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial x_1} \equiv \frac{\partial(\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)_z}{\partial x_1} = \mu_1^{0\prime} + 2R^{-3}(\alpha_2^{00}\mu_1^{0\prime} + \alpha_1^{0\prime}\mu_2^{00}) + 3R^{-4}(\alpha_1^{0\prime} Q_2^{00} + \alpha_2^{00} Q_1^{0\prime}) + \frac{6}{2}R^{-4}(\alpha_1^{0\prime} Q_2^{00} + \alpha_2^{00} Q_1^{0\prime}) + 6R^{-5}(\alpha_1^{00} Q_2^{00} + \alpha_2^{00} Q_1^{00}), \tag{44}$$

avec :

$$\frac{\partial R}{\partial x_1} = -\frac{\cos\theta_1}{2} \# -\frac{1}{2} \text{ (voir fig. 35)} \tag{44a}$$

Aucune confusion n'étant plus possible, nous négligerons désormais l'exposant 0. On tire le carré :

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial x_1}\right)^2 = \mu'^2 + 4R^{-3}\mu'_1(\alpha_2\,\mu'_1 + \alpha'_1\,\mu_2) + 6R^{-4}\mu'_1(\alpha'_1 Q_2 + \alpha_2 Q'_1) + 6R^{-4}\mu'_1(\alpha_2\,\mu_1 + \alpha_1\,\mu_2) + 12R^{-5}\mu'_1(\alpha_1\,Q_2 + \alpha_2 Q_1) + \text{... termes d'ordre supérieur.}} \tag{45}$$

(1) L'exposant 0 refère à la molécule isolée. Mais cette notation sera omise à partir de la formule (45).

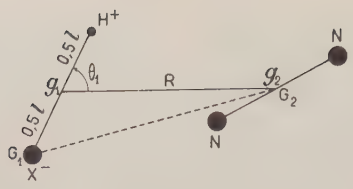

FIG. 35.
G_1, G_2 : centres de gravité des masses des molécules 1 et 2.
g_1, g_2 : leurs centres des charges.
(Pour les hydracides XH, G_1 est pratiquement confondu avec l'atome X qui est bien plus lourd que H).
R = distance $g_1\, g_2$ des centres de charge (*cf.*, fig. 28).
Dans l'orbitation, $G_1 G_2$ est considéré comme constante.
On a, lorsque H^+ vibre par rapport à X^- :

$$dR = -\,dg_1 \cos\theta_1 = -\frac{1}{2}\,dx_1 \cos\theta_1 \underset{\theta_1=0}{\#} -\frac{1}{2}\,dx_1.$$

Dans cette expression, le premier terme donne la surface de bande initiale de la molécule 1 non perturbée, les suivants représentent la contribution du phénomène d'induction. Le rapport de la variation à l'origine ΔS_0 de l'intensité de bande sur l'intensité initiale S_0 (correspondant à la molécule 1 isolée [1]) est égal au rapport des quatre derniers termes sur le premier.

$$\boxed{\begin{aligned}\frac{\Delta S_0}{S_0} = \frac{1}{\mu'_1}\,[&4R^{-3}(\alpha_2\,\mu'_1 + \alpha'_1\,\mu_2)\\ &+\ 6R^{-4}(\alpha'_1\,Q_2 + \alpha_2\,Q'_1 + \alpha_2\,\mu_1 + \alpha_1\,\mu_2)\\ &+\ 12R^{-5}(\alpha_1\,Q_2 + \alpha_2\,Q_1)]\end{aligned}} \qquad (46)$$

Cette formule correspond à un couple orbitant isolé. Elle donne donc la « variation à l'origine » de l'intensité de bande dans le cas idéal où toutes les molécules actives sont en couplage et alignées (interaction très forte).

Cependant, nous savons que, lorsque l'interaction dans un couple n'est pas suffisamment forte, certaines molécules actives dont l'énergie de rotation est trop élevée pourraient ne jamais être alignées. Pour celles-ci l'intensité d'absorption ne changera pas en première approximation. Pour tenir compte de cet effet dans un mélange donné se trouvant à une température T, il importe donc de connaître le pourcentage de molécules actives effectivement alignées. Ce pourcentage dépend évidemment de l'intensité de l'interaction (nombre de niveaux blocables) et de la température T (distribution de la population de ces niveaux). Ce pourcentage X(T) peut être estimé approximativement de la façon suivante : le diagramme d'énergie d'interaction correspondant aux couples étudiés donne les niveaux blocables ; le rapport entre l'intensité intégrée des raies correspondant à ces niveaux blocables et celle de la bande entière donne ensuite ce pourcentage. On a donc finalement, pour la « variation à l'origine » réelle de l'intensité de bande, la formule :

$$\boxed{\delta S_0(T) = \Delta S_0 X(T)} \qquad (47)$$

3. — *Milieu environnant*

Pour évaluer l'action du milieu environnant sur un couple orbitant, nous pouvons nous servir des calculs de Galatry [95] en admettant que tout ce que Galatry a dit sur une molécule active isolée reste valable pour un couple orbitant isolé. Il faudrait en effet intégrer par rapport à θ et R une formule analogue à la formule (45) dans laquelle apparaissent des facteurs en cos θ et sin θ. Les deuxième et troisième termes (rectangles) de (45) disparaissent donc après intégration ; les quatrième et cinquième termes disparaissent aussi si l'on ne tient pas compte de la dérivée par rapport à R, et nous retrouvons ainsi les formules de Galatry. Le coefficient de surface de bande peut donc se mettre sous la forme d'une somme de deux termes : le premier, I, correspond à une distribution angulaire strictement uniforme, le deuxième, ΔI, tient compte de l'effet orientateur de l'interaction :

$$\frac{\Delta S}{n_1\, n_2} = I + \Delta I,$$

$$I = \frac{K}{2}\left\{2\alpha_1^{02}\,\mu_2^{0\prime 2}\int_0^{R_m} e^{-\beta V} R^{-6} R^2\, dR + [3\alpha'^2\, Q^{02} + 3\alpha^{02}\, Q^{0\prime 2}]\int_0^{R_m} e^{-\beta V} R^{-8} R^2\, dR\right\}, \qquad (48a)$$

$$\Delta I = K\frac{\alpha_2^0}{kT}\,\mu_1^{0\prime 2}\left[\left(\frac{2}{5}\,\alpha_2^0\,\mu_1^{02} + 4\varepsilon\sigma^6\frac{2\gamma_1}{5}\right)\int_0^{R_m} e^{-\beta V} R^{-9} R^2\, dR + \frac{33}{45}\,Q_1^0\, Q_2^0\int_0^{R_m} e^{-\beta V} R^{-8} R^2\, dR\right] \qquad (48b)$$

avec :

$$K = \frac{8\pi^2}{3 m_1 c^2}\left(\frac{6{,}022\cdot 10^{23}}{22.400}\right)^2.$$

4. — *Courbe théorique de S en fonction de la densité n à température constante*

Ces considérations nous amènent donc à définir deux intensités de bande non perturbées, conformément aux observations expérimentales (voir fig. 20*b*) :

— d'une part, l'intensité non perturbée $S_0 \equiv S_0^a$ de la bande de rotation vibration (molécule ClH libre) : ordonnée à l'origine de la droite *a* ;

— d'autre part, l'intensité non perturbée de la bande transformée (branche Q), correspondant à la

(1) L'indice 0 refère au couple orbitant isolé ou à la molécule isolée.

molécule ClH en couplage : ordonnée à l'origine de la droite *b*.

$$S_0^b(T) = S_0^a + \delta S_0(T) \qquad (49)$$

A la température T, la courbe de variation de S en fonction de la densité comprend donc deux portions.

— L'une (droite *b*) correspond aux densités supérieures à la densité saturante où la formation de couple est complète et où seul subsiste l'effet additif du milieu environnant. Cet effet est faible et la pente D_b est donnée par la formule (48) :

$$\text{pente de } b = D_b = \frac{\Delta S_{\text{milieu environnant}}}{n_1 n_2} = I + \Delta I.$$

— L'autre (droite *a*) correspond aux densités inférieures à la densité saturante où le couplage des molécules actives est en cours (spectre à 3 maxima).

Ici se superposent l'effet du milieu environnant et l'effet d'alignement :

pente de $a = D_a =$ pente à l'origine $= D'_a + D_b$, avec : (50)

$$D'_a = \frac{\delta S_0(T)}{n_{st}(T)}, \qquad \text{et} \qquad D_b = \text{formule (48)}.$$

5. — *Comparaison avec les résultats expérimentaux et discussion*

De toutes nos expériences à basses températures, nous ne retenons que les résultats concernant ClH + N_2, les autres étant trop imprécis.

Sur le tableau V nous présentons les résultats relatifs aux cas suivants :

ClH + N_2 à — 80 °C et + 20 °C
ClH + A, ClH + H_2, ClH + He } à + 20 °C.

Nous donnons d'abord les valeurs de S_0, X, ΔS_0 et δS_0, comme étapes intermédiaires du calcul. Nous faisons ensuite la comparaison entre les valeurs théoriques et les trois grandeurs suivantes (voir fig. 20*b*) :

S^b = ordonnée à l'origine de la droite *b* ;
D_b = pente de la droite *b*, observée expérimentalement seulement dans le cas de ClH + N_2 à — 80 °C car, dans les autres expériences à haute température, la densité saturante, trop grande ($n_{st} \geqslant 500$ Am) n'a pas été atteinte ;
$D_a = D'_a + D_b$ = pente à l'origine de la courbe.

Tableau V

Intensités de bande : comparaison des valeurs théoriques et expérimentales

Couples			ClH — N_2		ClH — A	ClH — H_2	ClH — He
Température ..			— 80 °C	+ 20 °C	+ 20 °C		
S_0^a (cm^{-2} atm^{-1})			138	138	138	138	138
X (%)			80	70	50	20	0
ΔS_0 (cm^{-2} atm^{-1})		$Q'_1 = 1,3$	80	80	44	22	—
		$Q'_1 = 5,8$	124	124	80	40	—
$\delta S_0(T)$ (cm^{-2} atm^{-1})		$Q'_1 = 1,3$	64	56	22	4,4	0
		$Q'_1 = 5,8$	99,2	87	40	8	0
$S_0^b(T)$ (cm^{-2} atm^{-1})	théor.	$Q'_1 = 1,3$	202	194	160	142,4	138
		$Q'_1 = 5,8$	237	225	178	146	138
	expér.		190 ± 30	—	—	—	—
Pente D_b (10^3 cm^{-2} Am^{-2}) (Galatry)	théor.	I	6	6	4	2	0,9
		ΔI	16	11	8	3	0,3
		total	22	17	12	5	1,2
	expér.		20 ± 10	—	—	—	—
Pente D'_a (10^3 cm^{-2} Am^{-2})	théor.	$Q'_1 = 1,3$	300	130	50	3	0
		$Q'_1 = 5,8$	400	170	85	7	0
Pente à l'origine D_a (10^3 cm^{-2} Am^{-2})	théor.	$Q'_1 = 1,3$	320	147	62	8	1,2
		$Q'_1 = 5,8$	420	190	97	12	1,2
	expér.		300 ± 30	150 ± 30	65 ± 10	20 ± 10	0 ± 10

Comme les valeurs de Q'_1 ne sont pas bien connues, le calcul théorique des intensités a été fait avec deux valeurs extrêmes : $Q'_1 = 1,3$ et $5,8 \cdot 10^{-18}$ cgses.

Les quatre premières lignes sont les étapes intermédiaires du calcul. Les valeurs finales à comparer aux valeurs expérimentales sont celles de :

$S_o^b(T)$: intensité non perturbée de la bande complètement transformée ;
pente D_b : deuxième pente de la courbe ;
pente D_a : pente à l'origine, première pente de la courbe.

Pour S_0, nous avons adopté la valeur 138 cm^{-2} Am^{-2}, valeur moyenne de nos mesures et qui est assez proche de la valeur 130 cm^{-2} Am^{-2} donnée par Benedict, Herman, Moore et Silverman.

Dans le calcul de ΔS_0, nous sommes gênés par le fait que l'on ignore la valeur précise de Q'_{ClH}. Nous avons donc fait le calcul pour deux valeurs différentes trouvées dans la littérature :

$Q'_{ClH} = 1{,}3 \cdot 10^{-18}$ e.s.u. est celle employée par Galatry,

$Q'_{ClH} = 5{,}8 \cdot 10^{-18}$ e.s.u. est celle calculée théoriquement par Galatry et Schuller [170]. Ces deux valeurs nous semblent être des valeurs extrêmes de Q'_{ClH}.

Pour l'évaluation de X du couple $ClH + N_2$, nous avons déjà estimé qu'à — 80 °C la perturbation atteint le cinquième niveau, c'est-à-dire 80 % de la bande. Comme le reste des branches P et R est faible, nous négligeons l'effet du dédoublement des raies de rotation :

$$X_{ClH-N_2} \# 80\ \% \quad \text{à} - 80\ °C,$$
$$\# 70\ \% \quad \text{à} \quad 20°\ C.$$

Pour ClH — A, bien que seuls les deux premiers niveaux puissent être bloqués (30 % de la bande), la perturbation atteint cependant le quatrième niveau. Comme les branches P et R sont importantes devant la branche Q, il n'est plus possible de négliger l'effet de dédoublement des raies de rotation. Nous estimons donc :

$$X \# 50\ \% \quad \text{à} + 20\ °C.$$

Nous reconnaissons le caractère imprécis de ce genre d'estimation, mais elle est encore de l'ordre des erreurs de mesure expérimentale.

Pour $ClH + H_2$, on a : $X \# \frac{1}{5}$ à + 20 °C.

Les chiffres du tableau V montrent qu'il y a accord quantitatif tout au moins sur les ordres de grandeur (car nous n'ignorons pas le caractère très approché du calcul). Nous avons trouvé des chiffres théoriques plus grands que les valeurs expérimentales, ce qui est normal car, dans le calcul, nous nous plaçons dans les conditions idéales d'alignement parfait des molécules ($\theta_1 = \theta_2 = 0$).

Compte tenu de ce fait, la valeur $Q'_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-18}$ e.s.u. nous semble très correcte tandis que celle de 5,8 est nettement trop grande. Nous verrons que cette conclusion est aussi confirmée par l'étude des déplacements des fréquences.

La comparaison de la pente de D_b montre aussi que les calculs de Galatry, appliqués à notre modèle d'interaction, c'est-à-dire sur le couple et non sur la molécule ClH isolée, donne des résultats très satisfaisants.

Remarquons que, dans l'expression de $D_b = I + \Delta I$, ΔI est bien plus important que I, c'est-à-dire que, si l'on ne tient pas compte de l'effet d'orientation (ΔI) dans le milieu environnant, les valeurs de I sont trop faibles. Cela prouve qu'en dehors du couple, les molécules environnant le couple subissent aussi une action orientatrice de la part de la molécule ClH. Nous verrons, au paragraphe des déplacements de fréquence, que la même conclusion semble s'imposer.

6. — *Courbe de S en fonction de la température à densités constantes*

La seule donnée expérimentale digne de foi disponible à l'heure actuelle concerne le mélange 0,4 Am ClH + 420 Am N_2 dont la température varie de — 140 °C (133 °K) à + 255 °C (528 °K) (voir fig. 8 et 22 *a*).

La densité perturbatrice de 420 Am est trop grande pour que nous puissions négliger les chocs triples et les formules (12) donnant F_2^1 et (13) donnant n_{st} ne devraient plus être très valables. Nous essayons quand même de les appliquer pour calculer la courbe théorique; la comparaison avec la courbe expérimentale donnera une idée de la validité de ces deux formules à haute densité. Nous donnons ici deux exemples de calculs correspondant aux températures extrêmes — 140 et + 250 °C.

a) A — 140 °C, on peut estimer, d'après la distribution de l'intensité des raies de rotation, que le pourcentage X des molécules ClH blocables atteint pratiquement 90 %. La densité étant largement saturante $F_2^1 = 100\ \%$, on a donc, en prenant :

$$Q'_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.u.} ; \quad S_0^a = 138\ cm^{-2}\ atm^{-1}.$$

Valeur théorique :

$$S_{(-140\,°C)} = S_0^a + \Delta S_0\ X\ (-140\ °C),$$
$$= 138 + 80\ \frac{90}{100} = 210\ cm^{-2}\ Am^{-2}.$$

Valeur expérimentale : 184 cm^{-2} Am^{-2}.

b) à + 255 °C, on a :

$$X = 60\ \%,$$
$$F_2^1 = 0{,}84\ 10^{-3} \cdot 420 = 0{,}35.$$

Donc, avec 420 Am, seulement 35 % des molécules ClH sont en orbitation et alignées.

Valeur théorique :

$$S_{(+250\,°C)} = S_0^a + \Delta S_0\ \frac{35}{100} = 138 + 80\ \frac{35}{100}$$
$$= 166\ cm^{-2}\ Am^{-2}.$$

Valeur expérimentale

$$= 138\ cm^{-2}\ Am^{-2}.$$

Sur la figure 36, nous avons tracé la courbe théorique et la courbe expérimentale (cf. fig. 22 *a*). L'écart entre ces deux courbes ne semble pas trop inquiétant si l'on tient compte de l'imprécision des mesures expérimentales et des larges approximations qui ont été faites dans le calcul théorique. La courbe expérimentale semble décroître plus rapidement que la courbe théorique, ce qui est assez normal car,

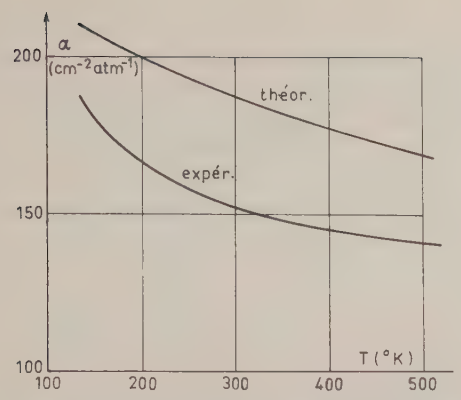

FIG. 36. — Variation, à densités constantes, de la bande totale en fonction de la température du couple ClH-N_2 = 420 Am

comme nous l'avons déjà signalé, au fur et à mesure que la température s'élève, l'hypothèse d'alignement parfait sur lequel se base notre calcul perd de plus en plus de validité.

C. — Etude du déplacement de fréquence

Nous avons vu que la courbe expérimentale du déplacement $\Delta\nu$ de la fréquence du maximum de la branche Q en fonction de la densité perturbatrice est une droite croissante dont l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle. Cette ordonnée à l'origine que nous appelons aussi « déplacement à l'origine » est une preuve irréfutable de la formation de couples moléculaires, tout comme « l'intensité à l'origine » de la branche Q. La pente de la droite témoigne d'une action additive du milieu environnant. L'étude du déplacement de la fréquence confirme donc exactement ce que nous avons déjà observé dans l'étude de l'intensité de bande. Ici comme là, nous sommes donc encore amenés à considérer la fréquence de vibration d'un couple isolé et l'action perturbatrice du milieu environnant sur ce couple.

Formulation générale

Nous étudierons successivement plusieurs causes possibles d'un déplacement de fréquence.

1. — *Interaction rotation-vibration*

On sait qu'un rotateur-vibrateur non rigide a une fréquence de vibration légèrement plus faible que s'il était rigide. En effet, la force centrifuge tend à écarter les deux protons du rotateur (diatomique) et augmente ainsi la distance d'équilibre, ce qui correspond à une diminution de la fréquence de vibration. Si la molécule cesse de tourner librement, l'interaction rotation-vibration n'aura plus lieu et, dans ce cas, on observera un déplacement vers le bleu de la fréquence de vibration. L'effet d'alignement doit donc avoir comme conséquence un déplacement vers les hautes fréquences du maximum de la branche Q.

Ce problème, déjà abordé surtout du point de vue influence sur l'intensité de bande par de nombreux auteurs (Fowler [171], Kemble [172], Oppenheimer [173], Dunham [174]) a été assez récemment revu par Herman et Wallis [166] d'une façon détaillée. La marche est classique. Il s'agit d'introduire le potentiel centrifuge dans l'équation de Schrodinger :

$$\frac{1}{x^2}\frac{d}{dx}\left(x^2\frac{d\psi}{dx}\right) + \left\{-\frac{J(J+1)}{x^2}+\frac{2M}{\hbar^2}[E-U(x)]\right\}\psi = 0, \tag{51}$$

U et x étant le potentiel et la distance internucléaire et M, la masse réduite. Nous référons à ces auteurs pour le détail des calculs. Nous reportons simplement ici leurs résultats relatifs à la variation de la fréquence de vibration d'une molécule diatomique :

$$\nu = \nu_e\{1 + 3J(J+1)\gamma^2\}^{1/2},$$

avec :

$$\gamma = \frac{2B_e}{\omega_e} = \frac{\nu_{rot}}{\nu_e}. \tag{52}$$

On voit que le déplacement dépend de J et n'est important que pour des valeurs élevées de J. Pour $J = 1$ on a approximativement, pour la molécule ClH :

$$\Delta\nu \# 3\nu_0\gamma^2 = 3{,}2886\left(\frac{2}{289}\right)^2 \# \frac{1}{3}\text{ cm}^{-1}.$$

Comme on repère toujours le centre de bande par les premières raies de rotation, $J = 1$, on voit qu'on peut négliger l'influence de l'interaction rotation-vibration devant celle des forces électrostatiques et de dispersion.

2. — *Forces électrostatiques et d'induction*

On sait que si le potentiel d'interaction peut s'écrire sous la forme d'un développement en fonction de la distance internucléaire x_1 de la molécule active étudiée :

$$E = E^0 + E^I x_1 + E^{II} x_1^2 + \ldots \tag{53}$$

les termes d'ordre supérieur étant supposés négligeables, le déplacement relatif est donné par [88,89].

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{1}{8\pi^2\nu^2 m}(2E^{II} + \gamma E^I) \tag{54}$$

avec :

$$\begin{cases} m = \text{masse réduite}, \\ \Delta\nu = \nu - \nu_0, \\ \gamma = -\dfrac{\dfrac{\partial^3 U}{\partial x^3}}{\dfrac{\partial^2 U}{\partial x^2}} = \dfrac{6g}{k} = \text{constante d'anharmonicité du vibrateur}, \\ U = \dfrac{1}{2}k(x-x_e)^2 - g(x-x_e)^3. \end{cases} \tag{55}$$

γ est lié aux constantes spectroscopiques par la relation approchée suivante [66, p. 93] :

$$\gamma = \frac{3}{2}\pi\frac{\omega^2}{\omega_e^2}\left[\frac{256}{15}\frac{1}{h}\omega_e x_e\right]^{1/2} \qquad (55\,a)$$

Aux distances d'orbitation ($R \simeq$ rayon de Lennard-Jones), les forces de répulsion peuvent être négligées et le potentiel d'interaction électrostatique et d'induction est donné par les formules (16) et (20):

$$\begin{aligned} E = &-\mu_1\mu_2 R^{-3} F^{(3)} \\ &-\frac{3}{4}\mu_1 Q_2 R^{-4} F_1^{(4)} \quad +\frac{3}{4}\mu_2 Q_1 R^{-4} F_2^{(4)} \\ &+\frac{3}{16} Q_1 Q_2 R^{-5} F^{(5)} \\ &-\frac{1}{2}\mu_1^2\alpha_2 R^{-6} F_1^{(6)} \quad -\frac{1}{2}\mu_2^2\alpha_1 R^{-6} F_2^{(6)} \\ &-6\,\mu_1 Q_1 \alpha_2 R^{-7} F_1^{(7)} + 6\,\mu_2 Q_2 \alpha_1 R^{-7} F_2^{(7)}, \end{aligned} \qquad (56)$$

les coefficients F étant définis par (28 a).

Le calcul ayant montré que les termes en R^{-8} sont tout à fait négligeables, nous ne les avons pas retenus.

Il s'agit de développer E en fonction de x_1.

$$E = E^0 + E'_{x_1} x_1 + \frac{1}{2} E''_{x_1} x_1^2,$$

$$\begin{cases} E'_{x_1} \equiv \dfrac{\partial E}{\partial x_1} = E^{I}, \\ E''_{x_1} \equiv \dfrac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} = E^{II}. \end{cases} \qquad (57)$$

Avec : $\mu_1 = \mu_1^0 + \mu'_1 x_1 + \ldots$ [1],

$$\begin{aligned} Q_1 &= Q_1^0 + Q'_1 x_1 + \ldots, \\ \alpha_1 &= \alpha_1^0 + \alpha'_1 x_1 + \ldots, \end{aligned} \qquad (58)$$

et : $\dfrac{\partial R}{\partial x_1} = -\dfrac{\cos\theta_1}{2}$ (voir § I. B. 2),

le calcul donne, en admettant θ_1 indépendant de x_1 :

$$\begin{aligned} E^{I} = &-\left(\mu'_1\mu_2 R^{-3} + 3\mu_1\mu_2 R^{-4}\frac{1}{2}\cos\theta_1\right) F^{(3)} \\ &-\left(\frac{3}{4}\mu'_1 Q_2 R^{-4} + 3\mu_1 Q_2 R^{-5}\frac{1}{2}\cos\theta_1\right) F_1^{(4)} \\ &+\left(\frac{3}{4}\mu_2 Q'_1 R^{-4} + 3\mu_2 Q_1 R^{-4}\frac{1}{2}\cos\theta_1\right) F_2^{(4)} \\ &+\left(\frac{3}{16} Q'_1 Q_2 R^{-5} + \frac{15}{16} Q_1 Q_2 R^{-6}\frac{1}{2}\cos\theta_1\right) F^{(5)} \\ &-\left(\mu_1\mu'_1\alpha_2 R^{-6} + 3\mu_1^2\alpha_2 R^{-7}\frac{1}{2}\cos\theta_1\right) F_1^{(6)} \\ &-\left(\frac{1}{2}\mu_2^2\alpha'_1 R^{-6} + 3\mu_2^2\alpha_1 R^{-7}\frac{1}{2}\cos\theta_1\right) F_2^{(6)} \\ &-\left(6(\mu'_1 Q_1 + \mu_1 Q'_1)\alpha_2 R^{-7} + 42\,\mu_1 Q_1 \alpha_2 R^{-8}\frac{1}{2}\cos\theta_1\right) F_1^{(7)} \\ &+\left(6\,\mu_2 Q_2 \alpha'_1 R^{-7} + 42\,\mu_2 Q_2 \alpha_1 R^{-8}\frac{1}{2}\cos\theta_1\right) F_2^{(7)} \end{aligned} \qquad (59)$$

$$\begin{aligned} 2E^{II} = &-24\,\mu_1\mu_2 R^{-5}\frac{1}{4}\cos^2\theta_1 F^{(3)} \\ &-60\,\mu_1 Q_2 R^{-6}\frac{1}{4}\cos^2\theta_1 F_1^{(4)} + 60\,\mu_2 Q_1 R^{-6}\frac{1}{4}\cos^2\theta_1 F_2^{(4)} \\ &+\frac{45}{4} Q_1 Q_2 R^{-7}\frac{1}{4}\cos^2\theta_1 F^{(5)} \\ &-\left(2\mu'^2_1\alpha_2 R^{-6} + 42\mu_1^2\alpha_2 R^{-8}\frac{1}{4}\cos^2\theta_1\right) F_1^{(6)} - 42\,\mu_2^2\alpha_1 R^{-8}\frac{1}{4}\cos^2\theta_1 F_2^{(6)} \\ &-\left(12\,\mu'_1 Q'_1\alpha_2 R^{-7} + 168\,\mu_1 Q_1\alpha_2 R^{-9}\frac{1}{4}\cos^2\theta_1\right) F_1^{(7)} + 168\,\mu_2 Q_2\alpha_1 R^{-9}\frac{1}{4}\cos^2\theta_1 F_2^{(7)} \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{1}{8\pi^2\nu^2 m}(2E^{II} + \gamma E^{I})$$

(1) Nous sommes obligés de négliger les termes en x^2, car on ne connaît pas Q" et α" (dérivée seconde). Le signe de μ" n'est pas connu. A partir de la formule (59), nous négligerons l'ex posant 0, aucune confusion n'étant à craindre.

a) *Couple isolé. Déplacement à l'origine.* — Pour un couple isolé en orbitation et aligné dans la position $\theta_1 = \theta_2 = 0$, il suffit de porter ces valeurs de θ dans l'équation (59) et de prendre $R^* \# 1{,}1$ pour avoir le déplacement à l'origine.

b) *Milieu environnant. Coefficient de déplacement.* — Si l'on admet que, dans le milieu environnant, toutes les molécules tournent librement (pas d'action orientatrice en dehors du couple) et ont une distribution uniforme, l'action du milieu environnant est la résultante de l'expression (59) prise pour toutes les paires qu'une molécule active puisse faire avec l'ensemble des $\mathcal{N}$ molécules perturbatrices présentes dans le volume V du mélange. Il faudrait donc prendre la moyenne de (59) par rapport à R, θ_2, θ_1; le calcul donne :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{2\pi}{8\pi^2\nu^2 m}\frac{\mathcal{N}}{V}\left[\frac{1}{3}R^{-3}(2\gamma\mu_1\mu'_1\alpha_2 + 4\mu'^2_1\alpha_2 + \gamma\mu_2^2\alpha'_1) + R^{-5}\left(\frac{21}{25}\gamma\mu_1 Q_1\alpha_2 + 1{,}96\mu_1^2\alpha_2 + 1{,}4\mu_2^2\alpha_1\right)\right] \quad (60)$$

Le premier terme de (60) est le terme de K.B.M. [88, 89] que l'on retrouve facilement en introduisant la constante diélectrique à la place de α_2. Les autres termes s'introduisent du fait que nous avons tenu compte de la dérivée de R par rapport à x_1. Ces termes proviennent des termes d'induction de l'expression (56). Les termes électrostatiques donnent une moyenne nulle. Nous voyons ainsi apparaître dans (60) la densité numérique du perturbateur :

$$\frac{\mathcal{N}}{V} = n\,N$$

(n = densité en amagats du perturbateur et N = nombre d'Avogrado).

La pente de la droite donnant le déplacement en fonction de la densité, et que nous appellerons « coefficient de déplacement » a donc pour expression :

$$\frac{\left(\overline{\frac{\Delta\nu}{\nu}}\right)}{n} = -\frac{N}{4\pi\nu^2 m}\left[\frac{1}{3}R^{-3}(2\gamma\mu_1\mu'_1\alpha_2 + 4\mu'^2_1\alpha_2 + \gamma\mu_2^2\alpha'_1) + R^{-5}\left(\frac{21}{25}\gamma\mu_1 Q_1\alpha_2 + 1{,}96\mu_1^2\alpha_2 + 1{,}4\mu_2^2\alpha_1\right)\right] \quad (61)$$

3. — *Forces de dispersion*

Pour appliquer la formule (54), il faudrait connaître les dérivées (première et seconde) de ces forces de dispersion par rapport à la distance internucléaire. Aucune donnée expérimentale n'existe pour ces grandeurs. Théoriquement, les forces de dispersion pourraient être calculées d'après la formule (23). Mais nous avons déjà signalé que le calcul n'est accessible que pour quelques cas particulièrement simples.

Même pour le cas où la molécule 1 est une molécule hydracide (le nombre d'électrons de valence se réduit à 2), le calcul n'est possible (mais très laborieux) que si l'on admet que la molécule perturbatrice puisse être considérée comme ayant une symétrie sphérique. Moyennant cette approximation, nous avons pu bénéficier des travaux de Schuller, Galatry et Vodar [167, 168] qui semblent avoir été les seuls, à notre connaissance, à avoir évalué la contribution des forces de dispersion dans le coefficient de déplacement d'une molécule hydracide perturbée par une molécule sphérique. Dans ce cas particulier, la formule (23) prend la forme suivante :

$$E_{disp.} = -\frac{12}{\hbar^2}M\frac{e^4}{R^3}\sum_{ij}\frac{\frac{1}{36}[<x_{1i}^2> + <y_{1i}^2> + 4<z_{1i}^2>]^2 <z_{2j}^2>}{\frac{1}{6}[<x_{1i}^2> + <y_{1i}^2> + 4<z_{1i}^2>] + <z_{2j}^2>}. \quad (62)$$

Les moyennes quantiques des coordonnées électroniques ont été prises avec la fonction d'onde :

$$\psi = p(1)\,h(2) + h(1)\,p(2) + \lambda\,p(1)\,p(2), \quad (63)$$

où p et h sont les orbitales de Slater $3p\sigma$ et $1s$ et λ la constante d'ionicité supposée constante durant la vibration et calculée par ajustement de la valeur calculée avec ψ du moment dipolaire avec la valeur expérimentale (Robinson [175]).

En passant en coordonnées elliptiques ξ, ζ, z, on a :

$$<x_{1i}^2> + <y_{1i}^2> + 4<z_{1i}^2> = <\xi^2>(2 + 3\sin^2\theta) + <\zeta^2>(1 + 3\cos^2\theta) \quad (64)$$

Les résultats étant développés par rapport à x_1, on a :

$$\begin{cases} <\xi^2> = \alpha' + \beta' x_1 + \gamma' x_1^2\,, \\ <\zeta^2> = \alpha'' + \beta'' x_1 + \gamma'' x_1^2\,, \\ <z_{2j}^2> = \chi = a_0^2\left(\dfrac{\alpha}{4a_0^3\eta}\right)^{1/2}, \end{cases} \quad (65)$$

avec : a_0 = rayon de Bohr et η = nombre d'électrons périphériques du perturbateur.

Portés dans (62), ces développements donnent :

$$\begin{cases} E^{I} = -\dfrac{12M}{\hbar^2}\dfrac{e^4}{R^6}\chi^2\dfrac{\beta''-\beta'}{2}\dfrac{(A+u^2)(B+u^2)(E+u^2)}{(D^2+u^2)^2} \\ E^{II} = -\dfrac{12M}{\hbar^2}\dfrac{e^4}{R^6}\chi^3\left[2\chi\dfrac{(\beta''-\beta')^2}{(\alpha''-\alpha')^3}\dfrac{(B+u^2)^2}{(D^2+u^2)^3}+2\dfrac{\gamma''-\gamma'}{\alpha''-\alpha'}\dfrac{(A+u^2)(C+u^2)}{(D^2+u^2)^2}\right] \end{cases} \quad (66)$$

où :

$u = \cos\theta_1$,

$A = \dfrac{5\alpha' + \alpha''}{3(\alpha''-\alpha')}$, $\quad B = \ldots$ $\quad C = \ldots$

$E = A + 4P$,

$D^2 = A + 2P$,

$P = \dfrac{\chi}{\alpha''-\alpha'}$.

a) *Milieu environnant* [167, 168]. *Coefficient de déplacement.* — Il faut prendre la moyenne dans l'espace (R, θ) de l'expression :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{1}{8\pi^2\nu^2 m}[\gamma E^{I} + 2E^{II}],$$

E^{I} et E^{II} étant donnés par (66).

On obtient :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{e^2}{2\pi\nu^2 m}\frac{\mathfrak{N}}{V}\frac{\alpha}{\sigma^3}(4g + \gamma f), \quad (67)$$

avec :

$$\begin{cases} g = \dfrac{\alpha}{4a_0^3\eta}\dfrac{(\beta''-\beta')^2}{(\alpha''-\alpha')^3}(B^2 I_0'' + 2B I_2'' + I_4'') + \left(\dfrac{\alpha}{4a_0^3\eta}\right)^{1/2}\dfrac{\gamma''-\gamma'}{\alpha''-\alpha'}[AC I_0' + (A+C) I_2' + I_4'], \\ f = a_0\dfrac{\beta''-\beta'}{2}[ABE I_0' + (AB + AE + BE) I_2' + (A + B + E) I_4' + I_6'], \\ I_n' = \displaystyle\int_{-1}^{+1}\frac{u^n}{(D^2+u^2)^2}du, \qquad I_n'' = \int_{-1}^{+1}\frac{u^n}{(D^2+u^2)^3}du. \end{cases} \quad (67a)$$

On a donc, pour le coefficient de déplacement, l'expression suivante :

$$\left(\frac{\overline{\Delta\nu}}{\nu}\right)_{\text{par } Am_2} = -\frac{e^2}{2\pi\nu^2 m}N\frac{\alpha}{\sigma^3}(4\bar{g} + \gamma f) \quad (68)$$

b) *Couple orbitant isolé : déplacement à l'origine.* — Pour évaluer la contribution des forces de dispersion dans le déplacement à l'origine, nous avons essayé d'appliquer la formule (66) au cas d'un couple orbitant aligné en y faisant $\theta_1 = 0$. Cependant, ce calcul a donné des résultats très aberrants par rapport aux observations expérimentales. Il nous a semblé que cette formule, si elle donne des résultats satisfaisants pour le calcul des coefficients de déplacement, ne se prête pas très bien au calcul du déplacement à l'origine. Dans nos calculs qui vont suivre, et en attendant d'avoir des résultats plus précis, nous ne prendrons donc pas en considération les forces de dispersion en ce qui concerne les déplacements à l'origine.

Résultats théoriques et discussion

Sur les tableaux VI et VII nous avons rassemblé les résultats théoriques donnés par (59), (61) et (68), concernant le déplacement à l'origine $\Delta\nu_0$ et le coefficient de déplacement $\dfrac{\Delta\nu}{n}$ (pente de la droite donnant $\Delta\nu$ en fonction de la densité perturbatrice n).

Nous définissons : $\Delta\nu = \nu - \nu_0$,

$\Delta\nu$ négatif = déplacement vers le rouge,

$\Delta\nu$ positif = déplacement vers le bleu.

1. — *Couple orbitant isolé : déplacement à l'origine*

La contribution des forces de dispersion n'ayant pu être évaluée pour des raisons que nous venons d'exposer, seules les forces électrostatiques et les forces d'induction entrent en jeu dans le calcul de ce déplacement. Nous donnons ici un décompte des contributions des différents termes du potentiel d'interaction, dans le cas du couple FH — CO :

— dipôle-dipôle (R^{-3})	— 1,4	cm^{-1}
— dipôle-quadrupôle (R^{-4})	— 12,1	»
— quadrupôle-quadrupôle (R^{-5})	+ 3,8	»
— dipôle-dipôle induit (R^{-6})	— 4,6	»
— quadrupôle-dipôle induit (R^{-7})	— 3,6	»
— interaction rotation-vibration	+ 0,3	» (négligé dans le reste de nos calculs)
	— 17,6	cm^{-1}

TABLEAU VI

Déplacement à l'origine $\Delta\nu_0$ en cm^{-1}

$\Delta\nu$ négatif = vers le rouge

Molécule active / Perturbateur	FH		ClH	
	Théor.	Expér.	Théor.	Expér.
A	— 6,8	— 6 ± 2	— 1,7	— 2 ± 1
Kr	— 8	— 7 ± 2	— 2,1	—
Xe	— 10	— 8 ± 2	— 2,3	—
N_2	— 18	— 30 ± 3	— 4,4	— 4,5 ± 1
CO	— 18	— 80 ± 10	— 5,1	— 24 ± 5
CO_2	—	—	— 6,4	— 10 ± 2

TABLEAU VII

Coefficient de déplacement de la branche Q en 10^{-3} cm^{-1} Am^{-1}

Molécule active / Perturbateur	ClH				FH			
	Théor.			Expér.	Théor.			Expér.
	Dispersion (1)	Induction	Total		Dispersion (1)	Induction	Total	
A	— 17,4	— 2,4	— 19,8	— 31,7 — 17,8 (2)	— 19,6	— 0,9	— 20,5	— 19
Kr	— 24,2	— 4,0	— 28,2	— 59,4 — 26,5 (2)	— 28,6	—	—	—
Xe	— 32,1	— 5,9	— 38,0	— 33,31 (2)	— 39,6	—	—	—
N_2	— 16,2	— 4,0	— 20,2	— 70,11	— 18,2	— 1,2	— 19,4	— 32,9
CO	— 17,8	— 4,0	— 21,8	— 142,6	— 20,2	— 1,2	— 21,4	— 57,7

(1) Valeurs calculées par Schuller, Galatry, Oksengorn et Vodar [167, 168, 176].
(2) Valeurs expérimentales de Schuller, Oksengorn et Vodar [176].
Les constantes moléculaires employées dans le calcul théorique sont figurées dans le tableau IV.

L'examen du tableau VI montre que si l'on adopte les valeurs :

$$Q'_{FH} = 1{,}5 \cdot 10^{-18} \qquad \text{et} \qquad Q'_{ClH} = 1{,}3 \cdot 10^{-18}$$

qui sont des valeurs probables (cf. Galatry [95, 96] et Kranendonk [48]) les résultats théoriques et expérimentaux sont assez concordants.

Compte tenu des imprécisions, à la fois des mesures expérimentales et des grandeurs utilisées dans le calcul théorique, l'accord peut être considéré comme satisfaisant en ce qui concerne les perturbateurs non polaires : A, Kr, Xe, N_2, CO_2 (écart $< 50\ \%$). Il semble donc, dans ces cas, que les forces de dispersion que nous avions négligées ne sont pas prépondérantes.

Pour CO, le désaccord est manifeste : aussi bien pour ClH que pour FH, les valeurs théoriques sont près de quatre fois trop faibles. Deux causes peuvent être invoquées pour expliquer ce désaccord :

a) Il semble que, pour les couples ClH - CO et FH - CO, la contribution des forces de dispersion dans le déplacement à l'origine deviendrait très importante, ce qui n'est pas d'ailleurs surprenant, car nous verrons que son rôle est aussi prédominant dans le coefficient de déplacement ;

b) il est très probable qu'à la distance d'orbitation, le développement multipolaire du potentiel d'interaction n'est plus valable pour les mélanges « molécule polaire-molécule polaire ». En effet, on sait que ce développement n'est valable [11, p. 850] que pour $R > 6\,l \ \#\ 8$ Å,

avec : l = longueur du dipôle = distance internucléaire = 1,27 Å pour ClH.

Pour $R \cong 2\,l \ \#\ 3$ Å, on a : $\varphi_{12\,reel} = 1{,}3\ \varphi_{12\,ideal}$.

Cependant, il nous semble encore trop tôt de conclure d'après un seul exemple. L'étude des mélanges « polaire-polaire » qui est en cours nous éclairera sur ce point.

2. — *Milieu environnant : coefficient de déplacement*

Sur le tableau VII, nous avons porté les coefficients de déplacement. Les valeurs théoriques se composent de deux termes : l'un provenant des forces de dispersion et l'autre des forces d'induction (formules (68) et (61). *L'hypothèse de la rotation libre et d'une distribution uniforme dans le milieu environnant annule tous les termes électrostatiques.* On voit que les forces de dispersion jouent ici un rôle prépondérant, la contribution des forces d'induction étant assez faible.

Rappelons que la formule (68) de Schuller et Galatry s'applique uniquement aux cas de molécules perturbatrices sphériques. Nous l'avons quand même appliquée aux molécules N_2 et CO pour la tester. Effectivement, si l'accord pourrait être considéré comme satisfaisant en ce qui concerne les perturbateurs sphériques A, Kr, Xe, aux erreurs expérimentales près, il est moins bon pour N_2 et surtout pour CO. Pour ce dernier perturbateur, les valeurs théoriques sont trois à six fois trop faibles.

Outre le fait que les molécules N_2 et CO ne peuvent être assimilées à des molécules sphériques, nous pensons qu'il peut y avoir aussi le fait que, dans le milieu environnant, pour ces cas où l'interaction est forte, les molécules perturbatrices ne doivent pas être considérées comme pouvant tourner librement, tout au moins celles qui sont très proches du couple considéré. L'étude de l'intensité de bande nous a déjà amenés à une conclusion analogue. Si l'on examine le diagramme d'interaction des couples ClH-N_2 et les énergies de rotation de N_2 par exemple (fig. 32 *a*), on s'aperçoit qu'une molécule N_2 qui se trouve à une distance de 6 Å de la molécule ClH (près de deux fois la distance d'orbitation) peut encore être alignée, si son énergie de rotation ne dépasse pas le niveau 12. Dans ce cas, dans le calcul du coefficient de déplacement, on ne doit plus intégrer l'expression (59) par rapport à θ_2, θ_1 et les forces électrostatiques ne s'annuleront pas.

Cependant, nous ne sommes pas encore en mesure de discuter plus loin sur ce point qui nous paraît évident mais délicat, car il faudrait connaître le nombre et l'orientation exacte des molécules perturbatrices alignées dans le proche voisinage d'un couple actif considéré. Cette étude que nous entreprendrons prochainement serait intéressante, car elle permettrait de nous rendre compte des déplacements de fréquence et des variations de surface, très importants, observés lorsque les molécules actives commencent à se rassembler entre elles (précipitation des molécules actives) (voir fig. 13, 17 et 19).

3. — *Déplacement des raies de rotation : action du milieu environnant*

Nous avons déjà signalé que ces raies de rotation sont dues à des molécules actives, isolées ou en couplage, dont le niveau de rotation est trop élevé pour pouvoir être bloqué. De ce fait, les forces électrostatiques s'annulent pour ces molécules et seules subsistent les forces d'induction et les forces de dispersion. Evidemment le « déplacement à l'origine » est nul, car ces raies existent déjà quand la molécule est isolée. Le « coefficient de déplacement » est égal à celui de la branche Q, car ce coefficient provient de l'action du milieu environnant qui reste la même, que la molécule active sur laquelle elle s'exerce soit bloquée ou libre de tourner, isolée ou en état d'orbitation.

Effectivement, c'est ce que nous avons observé figure 26 *a* ; à part les premières raies qui subissent des perturbations particulièrement complexes que nous ne sommes pas en mesure d'étudier ici, toutes les autres raies de rotation se déplacent avec une pente à peu près identique à celle de la branche Q, tout au moins dans le cas FH + A, le seul que nous ayons étudié à l'heure actuelle. Le tableau VII montre que, dans ce cas particulier, les forces de dispersion et d'induction suffisent à rendre compte d'une façon satisfaisante de la pente expérimentale.

CONCLUSION GENERALE

En résumé, l'étude expérimentale nous a permis de dégager deux nouveaux mécanismes d'interaction qui jouent un rôle essentiel dans la perturbation :

— chocs orbitants qui donnent lieu à la formation de couples bimoléculaires, liés d'une façon assez faible par l'interaction entre une force d'origine cinétique (centrifuge) et des forces de Van der Waals, mais doués d'une stabilité suffisante pour que l'on puisse les considérer comme de véritables nouvelles molécules, couplage mis en évidence par l'effet de la température sur la branche Q ;

— alignement des partenaires en couplage, prouvé par le fait que l'apparition de la branche Q est liée à la disparition des structures de rotation.

Ce double mécanisme est ensuite confirmé par l'existence d'une « intensité à l'origine » et d'une « fréquence à l'origine » de la branche Q différentes de celles de la bande de rotation-vibration (molécule ClH libre).

Toute notre interprétation théorique se base essentiellement sur ces chocs orbitants, c'est-à-dire sur ce double mécanisme, dont nous avons pu chiffrer la contribution prédominante dans la perturbation. Cependant, pour être complète, elle se base aussi, en ce qui concerne les chocs non orbitants dont le rôle est nettement moins important mais non négligeable, sur les deux mécanismes déjà étudiés par Galatry (interaction électrostatique avec le milieu environnant) et Turrell (interaction de recouvrement). Des expressions parfaitement praticables permettent de calculer :

— le nombre de molécules actives orbitantes ;

— le potentiel d'interaction ;

— la profondeur du puits de blocage (et par suite de prévoir la perturbation, c'est-à-dire les niveaux blocables) ;

— l'intensité de bande ;

— les fréquences à l'origine de la branche Q et son déplacement en fonction de la densité perturbatrice.

Dans les mélanges « corps polaire + corps non polaire » auxquels nous nous limitons ici, ces expressions donnent des chiffres très concordants avec les résultats expérimentaux et permettent d'interpréter tous les détails spectraux. Quoiqu'il nous semble très délicat d'étendre la notion de couples orbitants aux fortes densités, tout au moins dans sa conception actuelle, nous pensons néanmoins que notre interprétation pourrait servir de point de départ à une nouvelle théorie des solutions gazeuses, liquides et solides, car nous avons vu expérimentalement que le phénomène étudié ici déborde nettement le cadre des mélanges gazeux et se prolonge d'une façon continue jusque dans les phases condensées. Dans les solutions liquides, du point de vue déplacement de fréquence par exemple, on a jusqu'ici considéré la molécule soluté comme libre et plongée dans un milieu solvant homogène (théorie K.B.M., Buckingham, etc.). Or nous avons pu mettre en évidence, dans ce phénomène, le fait qu'il y a d'abord formation de couple « molécule soluté-molécule solvant » qui donne un déplacement à l'origine, lequel pourrait être très important dans certains cas. Pour le couple FH-CO, ce déplacement (80 cm^{-1}) est la moitié du déplacement global (150 cm^{-1}) obtenu avec 500 Am de perturbateur.

A ce déplacement à l'origine s'ajoute ensuite celui dû à l'action du milieu perturbateur sur le couple. Dans cette action, le terme K.B.M. est très faible. Nous avons introduit des termes complémentaires « quadrupôle-dipôle induit », etc... qui donnent un terme correctif du même ordre de grandeur et, surtout, d'après les calculs de Schuller, Galatry et Vodar, le terme de dispersion qui est en général quatre à six fois plus grand que l'ensemble des premiers. Dans le cas des perturbateurs diatomiques, nous pensons qu'il faudrait peut être envisager aussi une action orientatrice (de la part d'une molécule active) qui s'exercerait non seulement sur le partenaire direct, mais aussi sur toutes les molécules se trouvant dans le proche voisinage du couple

Nous pensons avoir ainsi apporté quelques éclaircissements sur ce phénomène. Evidemment, ce problème vaste et complexe ne peut encore être considéré comme entièrement résolu, car nous n'avons fait qu'ébaucher une interprétation qui donne quelques promesses, mais qui nécessite encore des raffinements et des tests plus poussés. Il nous reste surtout à étendre notre champ d'investigation aux cas de molécules perturbatrices plus complexes pour rejoindre les études des équipes de Josien, Bellamy, etc., et surtout au cas de molécules perturbatrices polaires qui sont très intéressantes et qui semblent nous donner certaines difficultés du point de vue déplacement de fréquence, si l'on en juge d'après le cas de CO. Ces mélanges « polaires-polaires » paraissent exiger une connaissance exacte de la contribution des forces de dispersion.

Appendice

Sur la figure 37, nous donnons les perturbations de la bande fondamentale de ClH comprimé par CO_2 à la température ambiante. On remarque que, dès 70 amagats de CO_2, la branche Q est déjà extrêmement intense. Rettschnick et Ketelaar qui ont aussi étudié ce mélange ont obtenu le même résultat (communication privée).

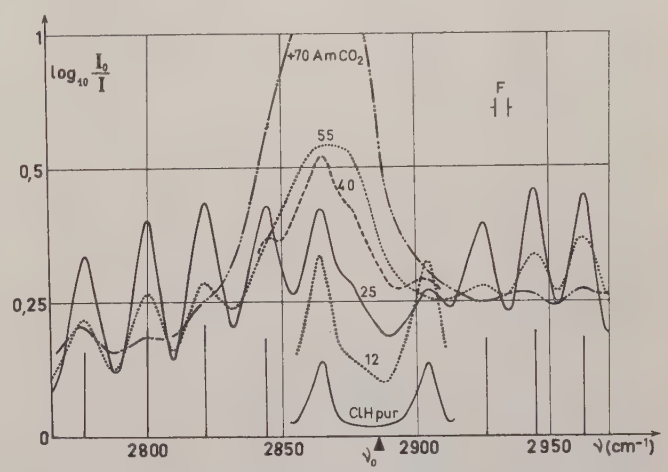

Fig. 37. — Perturbation de ClH par CO_2 (solution gazeuse). ClH : 0,9 Am. L = 24 mm. t = 20 °C.

La figure 38 correspond à une expérience où nous avons liquéfié CO_2, toujours à la température ambiante, en employant une surpression de gaz (70 kg/cm^2). La densité perturbatrice correspond dans ces

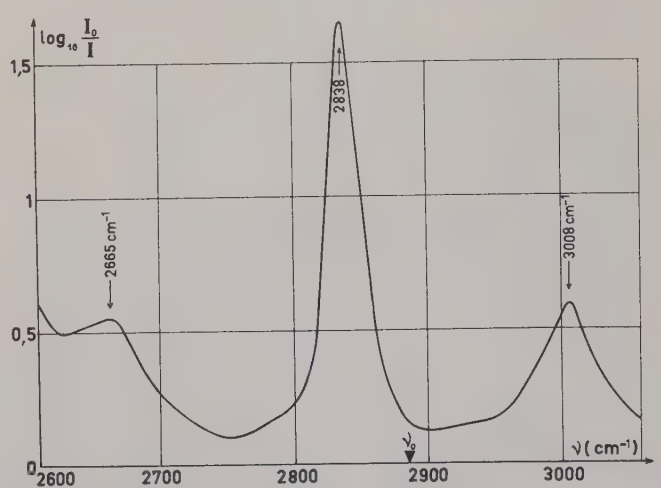

Fig. 38. — Perturbation de ClH par CO_2 (solution liquide). ClH # 0,20 Am. CO_2 # 250 Am. L = 24 mm. t = 20 °C.

conditions à 250 amagats environ. On voit que la transformation de la bande de rotation-vibration initiale en une bande de vibration pure est déjà complète, conformément à nos prévisions théoriques (Et. théor. II.A.2.*h*). Les bandes observées de part et d'autre de la branche Q, à 2 665 et 3 008 cm^{-1} sont des bandes induites de CO_2 pur déjà signalées par J. Fahrenfort [56]. Remarquons qu'avec le perturbateur CO_2, le déplacement à l'origine ($8\ cm^{-1} \pm 2$) est bien plus faible qu'avec le perturbateur CO.

Bibliographie

[1] Van der Waals. — Die Kontinuität des Gasformigenund flüssigen zustandes, Amsterdam, 1881.
[2] Laplace P. S. — Théorie de l'action capillaire, Paris, 1806.
[3] Maxwell. — *Phil. Mag.*, 1868, **35**, 129, 185.
[4] Sutherland W. — *Phil. Mag.*, 1886, **22**, 81; 1887, **24**, 113; 1893, **35**, 211; 1893, **36**, 507.
[5] Lennard-Jonnes J. E. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1924, **A 106**, 463; *Physica*, 1937, 4, 941; Interaction Forces, Indian Assoc. for Cultiv. of Sc., Calcutta, 1939.
Lennard-Jones J. E. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1937, **A 163**, 53.
Lennard-Jones J. E. et Corner. — *Trans. Far. Soc.*, 1940, **36**, 1156.
Lennard-Jones J. E. et Pople. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1952, **A 210**, 190; *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1024.
[6] Keesom. — *Phys. Z.*, 1921, **22**, 129.
[7] Debye P. — *Phys. Z.*, 1920, **21**, 178.
[8] Wang S. C. — *Phys. Z.*, 1927, **28**, 663.
[9] London F. — *Z. Phys.*, 1930, **60**, 491; 1930, **63**, 245; *Z. Chem.*, 1930, **B 11**, 222.
[10] Margeneau H. — *Rev. Mod. Phys.*, 1939, **11**, 1, 35.
[11] Hirschfelder J., Curtiss et Bird. — Molecular Theory of Gases and Liquids, New York.
[12] Kimel S., Hirshfeld M. A. et Jaffe J. H. — Congrès de Spectroscopie Moléculaire, Bologne, septembre 1959 (sous presse); *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 81; 1960, **32**, 297.
[13] Ch'en S. et Takeo M. — *Rev. Mod. Phys.*, 1957, **29**, 20.
[14] Breene R. G. — *Rev. Mod. Phys.*, 1957, **29**, 94.
[15] Lorentz H. A. — *Proc. Roy. Soc. Acad. Sci. Amsterdam*, 1906, **8**, 591.
[16] Weisskopf. — *Z. Phys.*, 1932, **75**, 287.
[17] Lenz W. — *Z. Phys.*, 1933, **80**, 423.
[18] Lindholm E. — Arkiv. Mat. Astron. Fysik 32 A, 1946, n° 17.
[19] Foley H. M. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 616, 628.
[20] Kuipers G. A. — *J. Mol. Spectr.*, 1958, **2**, 75.
[21] Baranger M. — *Phys. Rev.*, 1958, **112**, 855; 1958, **111**, 481, 494.
[22] Terenine A. — Propriétés optiques et acoustiques des fluides comprimés et interactions moléculaires, Colloque C.N.R.S., Paris, 1957, p. 91.
[23] Vodar B. — *Spectroch. Acta*, 1959, **14**, 213, 237.
[24] Vodar B. — Proc. of Conference on Molec. Spectr., Pergamon Press éd., London, 1958, p. 241.
[25] Vodar B. — Proc. of Conference on Energy Levels, Londres, 1958 ; *Proc. Roy. Soc.*, 1960, **A 255**, 44.
[26] Robin S. — Thèse, Paris 1951; *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 145.
[27] Coulon R. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1958, **9**, 305.
[28] Robin J. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1959, **10**, 1.
[29] Oksengorn B. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1958, **9**, 338.
[30] Vu H. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 2082.
[31] Vu H. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 2469.
[32] Vu H. et Vodar B. — Congrès de Spectroscopie Moléculaire, Bologne, septembre 1959 (sous presse).
[33] Vu H., Galatry L. et Vodar B. — *J. Phys. Rad.*, 1960, **21**, 5 S.
[34] Vu H. et Turrell G. C. — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **249**, 2758.
[35] Atwood M. et Vu H. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 3816.
[36] Coulon R., Oksengorn B., Robin S. et Vodar B. — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 63.
[37] Coulon R. et Vu H. — Propriétés optiques et acoustiques des fluides comprimés et interactions moléculaires, Colloque C.N.R.S., Paris, 1957, p. 99.
[38] Allin J., Gush H. P., Hare W. F. J., Hunt J. L. et Welsh H. L. — Propriétés optiques et acoustiques des fluides comprimés et interactions intermoléculaires, Colloque C. N. R. S., Paris, 1957, p. 21.
[39] Gaisauskas et Welsh H. L. — Propriétés optiques et acoustiques des fluides comprimés et actions intermoléculaires, Colloque C.N.R.S., Paris, 1957, p. 171.
[40] Welsh H. L., Pashler et Dunn. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 340.
[41] Crawford, Welsh H. L. et Locke. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1607.
[42] Welsh H. L., Crawford M. F., Mc Donald J.C.F. et Chisholm D. A. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 1264.
[43] Crawford, Welsh H. L., Mc Donald et Locke. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 469.
[44] Welsh H. L. et Hare W. J. F. — *Can. J. Phys.*, 1957, **36**, 88.
[45] Chisholm D. A. et Welsh H. L. — *Can. J. Phys.*, 1954, **32**, 291.
[46] Kiss et Welsh H. L. — *Can. J. Phys.*, 1959, **37**, 1249.
[47] Kiss, Welsh H. L. et Gush H. P. — *Can. J. Phys.*, 1959, **37**, 362.
[48] Van Kranendonk. — Thèse, Amsterdam, 1943.
[49] Van Kranendonk. — *Physica*, 1957, **23**, 825.
[50] Van Kranendonk. — *Physica*, 1958, **24**, 347.
[51] Colpa J. P. et Ketelaar J. A. A. — *Physica*, 1958, **24**, 1035.
[52] Colpa J. P. et Ketelaar J. A. A. — *Molec. Phys.*, 1958, **1**, 14.
[53] Colpa J. P. et Ketelaar J. A. A. — *Molec. Phys.*, 1958, **1**, 343.
[54] Ketelaar J. A. A. et Hooge F. N. — *Physica*, 1957, **23**, 423.

[55] Ketelaar J. A. A. et Hooge F. N. — Propriétés optiques et acoustiques des fluides comprimés et actions intermoléculaires, Colloque C.N.R.S., Paris, 1957, p. 109.
[56] Fahrenfort J. — Thèse, Amsterdam, 1955.
[57] Oxholm M. L. et Williams D. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 151.
[58] Smith A. L., Keller W. E. et Johnston H. L. — *Phys. Rev.*, 1950. **79**, 728.
[59] Shigeru Minomura. — *Rev. Phys. Chem. Japan*, 1955, **24**, 49.
[60] Shigeru Minomura. — *Rev. Phys. Chem. Japan*, 1956, **26**, 9.
[61] Shigeru Minomura. — *Rev. Phys. Chem. Japan*, 1956, **26**, 41.
[62] Coulon R., Robin J. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 956.
[63] Coulon R. et Vu H. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 2247.
[64] Galatry L. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1072.
[65] Freymann R. — Spectres infrarouges et structure moléculaire, Paris, 1947.
[66] Herzberg. — Sp. of Diat. Molec., Van Nostrand éd., 1950.
[67] Gillette R. H. et Eyster E. H. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1113.
[68] Hettner G. — *Z. Phys.*. 1934, **89**, 234.
[69] Salant E. O. et West W. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 108.
[70] West W. et Edwards R. T. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 14.
[71] Vodar B., Freymann R. et Yeou Ta. — *J. Phys. Ra.d*, 1938, **9**, 7.
[72] Vodar B. — Thèse, Paris, 1944.
[73] Mc Lennan J. C. et Mc Leod J. H. — *Nature, London*, 1929, **123**, 160.
[74] Plyler et Williams. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 215.
[75] West W. et Arthur P. — *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 215.
[76] West W. et Edwards. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 405.
[77] Dudley et Williams. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 719.
[78] West W. — *J. Chem. Phys.* 1939, **7**, 795.
[79] Gordy W. et Martin P. C. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 99.
[80] Leberknight C. E. et Ord J. A. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 430.
[81] Buswell A. M., Maycock R. L. et Rodebush W. H. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 362.
[82] Josien M. L., Sourisseau G. et Castinel C. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 1539.
[83] Josien M. L. et Sourisseau G. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 178.
[84] Josien M. L. , Grange P. et Lascombe J. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 3339.
[85] Josien M. L., Leicknam J. P. et Fuson N. — *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 188.
[86] Lascombe J., Pham Van Huong et Josien M. L. — *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 1175.
[87] Bulanine M. O. et Chulanovsky V. M. — Materiali X, Sovetchania Spektroscopy, T. 1, Moscova 199, 1957.
[88] Bauer E. et Magat M. — *J. Phys. Rad.*, 1938, **9**, 319.
[89] Kirkwood J. L. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 14.
[90] Hirota E. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1954, **27**, 295.
[91] Polo S. R. et Wilson M. K. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 2376.
[92] Mallard W. C. et Straley J. W. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 877.
[93] Person W. B. *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 319.
[94] Brown T. L. — *Spectrochim. Acta*, 1957, **10**, 149.
[95] Galatry L. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1959, **10**, 43.
[96] Galatry L. — *Spectrochim. Acta*, 1959, **10**, 849.
[97] Pullin A. P. E. — *Spectrochim. Acta*, 1958, **13**, 125.
[98] Buckingham A. D. — *Proc. Roy. Soc.*, 1958, **A 248**, 169.
[99] La Lau. — *Spectrochim. Acta*, 1959, **14**, 181.
[100] Bayliss, Cole et Little. — *Spectrochim. Acta*, 1959, **15**, 12.
[101] Archibald L. B. et Pullin A. P. E. — *Spectrochim. Acta*, 1958, **12**, 34.
[102] Jewell D. J. et Thompson H. W. — *Spectrochim. Acta*, 1959, **13**, 254.
[103] Bellamy L. J. — *Spectrochim. Acta*, 1959, **14**, 192.
[104] Bellamy L. J. et Hallam H. E. — *Trans. Far. Soc.*, 1959, **55**, 220.
[105] Bellamy L. J., Hallam H. E. et Williams R. L. — *Trans. Far. Soc.*, 1958, **54**, 1120.
[106] Bellamy L. J. et Williams R. L. — *Trans. Far. Soc.*, 1959, **55**, 14.
[107] Thompson H. W. — Conf. on Mole. Spectros., Instit. Petroleum, London, 1958.
[108] Coulson C. A. — Conf. on Mole. Spectros., Instit. Petroleum, London, 1958.
[109] Bellamy L. J. et Williams R. L. — *Proc. Roy. Soc.*, 1960, **254**, 119.
[110] Bellamy L. J., Conduit C. P., Pace R. et Williams R. L. — *Trans. Far. Soc.*, 1959, **55**, 1677.
[111] Naherniac A. — Thèse, Masson éd., Paris, 1936.
[112] Dreisch. — *Z. Phys.*, 1924, **30**, 200.
[113] Collins. — *Phys. Rev.*, 1925, **26**, 771.
[114] Freymann R. — *Ann. Phys.*, 1943, **20**, 243.
[115] Ganz. — *Ann. Phys.*, 1926, **26**, 331.
[116] Bloch et Errara. — *J. Phys. Rad.*, 1935, **6**, 154.
[117] Coulon R., Oksengorn B., Robin J. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 1481.
[118] Turrell G. C. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1960, **11**, 123.
[119] Turrell G. C., Vu H. et Vodar B. — *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 315 et 316.
[120] Saurel J. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1958, **9**, 21.
[121] Noury J. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1956, **7**, 217.
[122] Goudeket M. — Thèse, Amsterdam, 1941.
[123] Becker E. D. et Pimentel J. C. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 224.
[124] Amagat E. H. — *Ann. Chim. Phys.*, 1893, **29**, 68.
[125] Lunbeck R. J., Michels A. et Walkers G. J. — *Appl. Sci. Res.*, 1952, **A 3**, 197.
[126] Michels A., Levelt J. M. et de Graaf W. — *Physica*, 1958, **24**, 659.
[127] Michels A., Wijker H. et Wijker H. — *Physica*, 1949, **15**, 627.
[128] Bartlett, Cupples et Tremearne. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1275.
[129] Holborn et Otto. — *Z. Phys.*, 1925, **33**, 1.
[130] Michels A., Lupton J. M., Wassenaar T. et de Graaff. — *Physica*, 1952, **18**, 121.
[131] Bartlett, Hetterington, Kvalnes et Tremearne. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 1374, 1363.

[132] Michels A. et Michels C. — Pub. Inst. Van der Waals, n °41.
[133] Michels A., Michels C. et Wouters. — Pub. Inst. Van der Waals, n° 42.
[134] Saurel J. — *Mémor. Artill. Fr.*, 1957, **31**, 129.
[135] Lee, Sutherland et Wu. — *Nature, London*, 1938, **142**, 669.
[136] Lee, Sutherland et Wu. — *Proc. Roy. Soc.*, 1940, **A 176**, 493.
[137] Hornig D. F. et Osberg W. E. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 662.
[138] Safari E. — Thèse, Paris, 1951.
[139] Safari E., Vodar B. et Coulon R. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 2415.
[140] Zunino J. — *Z. Phys.*, 1936, **100**, 335.
[141] Bourgin D. G. — *Phys. Rev.*, 1927, **29**, 794.
[142] Bourgin D. G. — *Phys. Rev.*, 1928, **32**, 237.
[143] Penner S. S. et Weber D. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 649.
[144] Benedict W. S., Herman R., Moore G. E. et Silverman S. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1671.
[145] Kuipers G. A. — *Molec. Spectr.*, 1958, **2**, 75.
[146] Galatry L. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1072.
[147] Galatry L. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 1871.
[148] Coulon R., Galatry L., Robin J. et Vodar B. — *Disc. Far. Soc.*, 1956, **22**, 22.
[149] Mayer J. E. et Mayer M. G. — Statistical Mechanics, John Wiley éd., New York, 1940.
[150] Terrell L. et Hill. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 617.
[151] Stogryn D. E. et Hirschfelder J. O. — *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 1531.
[152] Hirschfelder J. O. — Propriétés optiques et acoustiques des fluides comprimés et actions intermoléculaires, Colloque C.N.R.S., Paris, 1957, p. 157.
[153] Lecocq A. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1960, **11**, 55.
[154] Mayer J. E. — *J. Phys. Chem.*, 1939, **43**, 71.
[155] Anderson. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 647.
[156] London F. — *J. Phys. Chem.*, 1942, **46**, 305.
[157] Vodar B. — Conf. I.U.P.A.C., Munich, septembre 1959 (à paraître).
[158] Schurin B. et Rollefson R. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1088.
[159] Stuart H. A. — Die Strukture des Freien Molekuls, Springer éd., Berlin, 1952.
[160] Smith W. V. et Howard R. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 134.
[161] Gordy, Smith et Trambarulo. — Microwave Spectra, J. Wiley éd., p. 294.
[162] Landolt-Bornstein. — Zahlenwerte und Function, vol. 1, part 3, Springer éd., p. 510.
[163] Stanbury E. J., Crawford M. F. et Welsh H. L. — *Can. J. Phys.*, 1953, **31**, 954.
[164] Coulon R., Galatry L., Oksengorn B., Robin S. et Vodar B. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 641.
[165] Saha B. — *Ind. J. Phys.*, 1940, **14**, 213.
[166] Herman R. et Wallis R. F. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 637.
[167] Schuller F. et Galatry L. — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 1974.
[168] Schuller F., Galatry L. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 2194.
[169] Buckingham A. D. et Pople J. A. — *Trans. Far. Soc.*, 1955, **51**, 1029.
[170] Galatry L. et Schuller G. — *J. Phys. Rad.*, 1959, **20**, 573.
[171] Fowler R. H. — *Phil. Mag.*, 1925, **49**, 1273.
[172] Kemble E. C. — *Phys. Rev.*, 1925, **25**, 1.
[173] Oppenheimer J. R. — *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1926, **23**, 327.
[174] Dunham J. L. — *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 438.
[175] Robinson D. Z. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1022.
[176] Schuller F., Oksengorn B. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 1016.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Dislocations de quelques métaux et alliages sous pression

Vu et approuvé :
Paris, le 25 avril 1958
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PERES.

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean SARRAILH.

IMP. LOUIS-JEAN – GAP
Dépôt légal n° 82 – 1961